

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,
J. N. BRÖNSTED - Kopenhagen, F. W. CLARKE - Washington,
A. CLASSEN-Aachen, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Mülheim-
Ruhr, F. A. GOOCH - New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-
Dahlem, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlotten-
burg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-
Genf, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-
München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-
Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-
Cambridge, Mass. (U. S. A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-
Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W.,
K. SEUBERT-Hannover, A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg
(Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-
Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt,
R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

und

Richard Lorenz
in Frankfurt a. M.

Mit einer Tafel



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 10. Januar 1927.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
RUDOLF WEGSCHEIDER: Über unabhängige Bestandteile und univariante Systeme. (11. November 1926.)	161
A. C. CHATTERJI und N. R. DHAR: Adsorption von Solen und Ionen durch Niederschläge und ihr Einfluß auf die Bildung periodischer Abscheidungen. (17. August 1926.)	186
ERNT WILKE-DÖRFURT und GÜNTHER BALZ: Zur Kenntnis der Borfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze. (22. November 1926.)	197
A. P. TERENTIEW: Die Kondensation des Benzaldehyds bei der Einwirkung von gemischten magnesiumorganischen Verbindungen. (6. November 1926.)	226
A. GUTBIER† und H. BRINTZINGER: Verhalten von Wasserglaslösung bei der Schnelldialyse. Mit 6 Figuren im Text. (19. November 1926.)	231
HEINRICH REMY und HANS FINNERN: Über die bei chemischen Reaktionen auftretenden Nebel. IV. Absorption chemischer Nebel durch Flüssigkeiten und durch feste Stoffe. Mit 4 Figuren im Text. (23. Oktober 1926.)	241
H. BRINTZINGER: Schnelldialyse von Silicium (IV)-oxydhydrat. Mit 6 Figuren im Text. (22. November 1926.)	256
J. E. VERSCHAFFELT und F. DE BLOCK: Oberflächenspannung und Verdampfungswärme. (19. November 1926.)	265
W. MANCHOT und J. KÖNIG: Bemerkungen zu der Arbeit von H. Remy über die Rolle des Kohlenoxyds bei der Darstellung von Ruthenrichlorid. (27. November 1926.)	269
W. GEILMANN und E. WÜNNENBERG: Durch Diffusion erhaltene, farbechte, permanganathaltige Bariumsulfatkristalle. Mit einer Tafel. (22. November 1926.)	271

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- KURT LINDNER: Über die Chloride des zweiwertigen Molybdäns, Wolframs und Tantals. V. Mitteilung. 3-Tantal-6-chlorid oder Tantal-3-chlorid. Bemerkungen zu der Arbeit von RUFF und THOMAS: „Derivate des Tantal-3-chlorids“. (22. November 1926.)
- EUGEN SCHWEITZER: Eine absolute Methode zur Ausführung der quantitativen Emissionsspektralanalyse. (27. November 1926.)
- ERNST BIESALSKI: Beitrag zur Natur des Basenaustausches. (25. November 1926.)
- I. BÖHM u. O. HASEL: Die Kristallstruktur des Calciumsilicids CaSi_2 . (27. Nov. 1926.)
- W. HERZ: Die Bedeutung der Molrefraktion. (27. November 1926.)
- E. KORDES: Die Entropieänderung beim Schmelzen. I. Mitteilung: Die Abhängigkeit der Entropieänderung der Elemente von der Ordnungszahl. (27. November 1926.)
- HANS REIHLEN und R. TH. NESTLE: Zur Stereochemie der Platosalze III. Erwiderung an A. GRÜNBERG. (1. Dezember 1926.)
- Prof. JÄNECKE, Dr. EISSNER und Dr. BRILL: Über das System $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. (1. Dezember 1926.)
- W. HERZ: Verdampfungswärme und Dichte. (27. November 1926.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Über unabhängige Bestandteile und univariante Systeme.

VON RUDOLF WEGSCHEIDER.

Bei der Anwendung der Phasenregel gibt der Begriff der Phase in der Regel nicht zu Zweifeln Anlaß. Anders ist es mit den unabhängigen Bestandteilen. Hier besteht eine Meinungsverschiedenheit, die sich beispielsweise in der Frage auswirkt, ob in einem System aus reinem, festem Salmiak und seinem Dampf ein oder zwei unabhängige Bestandteile anzunehmen sind. GIBBS¹⁾ hat bei der Ableitung der Phasenregel ein System von gegebener Gesamtmasse vorausgesetzt (S. 75). Die Phasenregel selbst gibt die Zahl der möglichen Variationen in einem solchen System an, wobei p und T als veränderlich betrachtet werden (S. 115). Diese Voraussetzungen, welche für das Folgende wichtig sind, liegen übrigens auch den anderen Formen der Ableitung der Phasenregel zugrunde.²⁾ Zu einer widerspruchsfreien Durchführung der Phasenregel ist unbedingt erforderlich, daß man sich genau an die Voraussetzungen halte, unter denen sie abgeleitet ist. Aus der ersten Voraussetzung habe ich geschlossen,³⁾ daß es zulässig ist, für Systeme, die aus denselben Stoffen aufgebaut werden können, die Zahl der unabhängigen Bestandteile je nach den Mengenverhältnissen verschieden zu wählen. Aus der zweiten Voraussetzung schließe ich, daß man bei der Wahl der unabhängigen Bestandteile nicht bestimmte Werte von p und T herausgreifen darf, sondern einen p - T -Bereich in Betracht ziehen muß. Von den unabhängigen Bestandteilen verlangt GIBBS, daß die Differentiale der Massen voneinander unabhängig sind (S. 76) und daß keiner aus den anderen gebildet werden kann (S. 80). Entsprechend der abstrakten Art seiner Darstellung hat GIBBS fast keine

¹⁾ 1876—1878; hier zitiert nach: Thermodynamische Studien, übersetzt von OSTWALD, Leipzig 1892.

²⁾ Vgl. z. B. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1897, S. 163; WEGSCHEIDER, *Z. f. physik. Chem.* 45 (1903), 499; VAN DER WAALS-KOHNSTAMM, Lehrbuch der Thermodynamik II. Leipzig 1912 (im folgenden als WK zitiert), S. 8, 19.

³⁾ *Z. f. physik. Chem.* 45 (1903), 500.

Beispiele gegeben. Doch findet sich der Hinweis, daß in einem gleich zusammengesetzten System (H_2 , O_2 , H_2O) die Zahl der Bestandteile je nach der Temperatur verschieden gewählt werden muß (S. 76, 164).

Das Verdienst, der Phasenregel zur Anwendung verholfen zu haben, gebührt BAKHUIS ROOZEBOOM, der hierzu von VAN DER WAALS angeregt worden war. Für die hier zu behandelnden Fragen sind folgende Auffassungen von ROOZEBOOM wichtig. Er verlangt von den Komponenten, daß sie in wechselnden Verhältnissen in das System eintreten können.¹⁾ Hierin liegt eine gewisse Abweichung von der Voraussetzung, daß Systeme von gegebener Gesamtzusammensetzung zu betrachten sind. In dem Beispiel, welches er zur Erläuterung dieses Satzes gibt (es seien bei $H_2O-NaCl$ nicht die Elemente als Komponenten anzunehmen), kommt allerdings diese Abweichung nicht zum Vorschein. Ferner sagt er (S. 151): „Die Anzahl der Komponenten kann auch bisweilen um eins größer oder kleiner gewählt werden, je nach dem Umfang der Mischungsverhältnisse der Komponenten. Jedes System höherer Ordnung kann nämlich auch betrachtet werden als eine kontinuierliche Reihe Systeme niedriger Ordnung.“²⁾ Von der im ersten Satz zugegebenen Möglichkeit rückt er aber dann ab. Als Beispiel führt er JCl_3 an, bei dem man einen Bestandteil annehmen kann, solange nur fester Stoff und Dampf da sind, aber zwei annehmen muß, wenn auch Flüssigkeit auftritt. Das letztere wird in die Form gekleidet: „Sobald aber der Dampf (durch Ausscheidung von Lösung z. B.) seine Zusammensetzung ändert, tritt zutage, daß das betrachtete Gleichgewicht nur eine Unterabteilung war eines Gleichgewichts von zwei Stoffen.“ Hier ist also schon die Auffassung angedeutet, daß die aus JCl_3 entstehenden Systeme durchweg als Systeme mit zwei Bestandteilen aufzufassen sind, oder allgemeiner ausgedrückt, daß Systemen, die aus denselben Stoffen aufgebaut werden können, immer die gleiche Zahl von Komponenten zuzuschreiben ist, unabhängig von den Mengenverhältnissen. Diese Auffassung lag ROOZEBOOM besonders nahe, weil er von der experimentellen Seite an die Phasenregel herankam und am liebsten mit graphischen Darstellungen

¹⁾ *Z. f. physik. Chem.* 15 (1894), 150.

²⁾ Der zweite Satz ist zu allgemein. Beispielsweise kann das System $CO_2 + CaO$ im Gegensatz zu NH_3-HCl nur als ein System mit einem Bestandteil aufgefaßt werden, wenn nur eine Phase oder nur CO_2 oder CaO da ist.

arbeitete. Aus dem Umstand, daß ein bestimmtes System eine Unterabteilung eines allgemeineren ist, folgt aber keineswegs, daß in allen Teilen des allgemeineren Systems die gleiche Zahl von Bestandteilen angenommen werden muß, oder allgemeiner ausgedrückt: Man kann natürlich alle Zustände, die in den aus n Bestandteilen in wechselnden Mengen aufgebauten Systemen auftreten können, gemeinsam betrachten (z. B. in einer graphischen Darstellung unterbringen). Daraus folgt jedoch nicht, daß in allen Zuständen dieser Systeme n unabhängige Bestandteile anzunehmen sind.

Später hat ROOZEBOOM seinen Standpunkt schärfer formuliert.¹⁾ Zuerst (S. 17) werden die Komponenten entsprechend den Anforderungen der GIBBS'schen Ableitung definiert und demgemäß (S. 18) anerkannt, daß man beim Salmiak (fest und Dampf) einen, bei einem unzersetzt löslichen Doppelsalz und Wasser zwei Bestandteile annehmen kann. Dann aber heißt es: „In diesen beiden und anderen analogen Fällen kann man aber auch die Zersetzungsprodukte gesondert in willkürlichen Verhältnissen einführen, und bekommt dann Systeme einer höheren Ordnung. Daher waren die zuerst genannten Gleichgewichte eigentlich nur wegen der Beschränktheit der untersuchten Mischungsverhältnisse scheinbar einfachere Systeme.“ Gegen diesen Satz wäre nichts einzuwenden, wenn nicht das Wort „scheinbar“ darin stehen würde. Es wird nicht beachtet, daß vom Standpunkt der bei der Ableitung der Phasenregel gemachten Voraussetzungen jede Hinzufügung von Massen eine Änderung des Systems ist, die eine gesonderte Betrachtung erfordert. Der Einschaltung des Wortes „scheinbar“ entspricht es dann, daß auf S. 34 jene Sonderfälle eines ausgedehnteren Zusammensetzungsbereichs, welche durch eine geringere Zahl von unabhängigen Bestandteilen dargestellt werden können, als Einschränkungen der Phasenregel behandelt werden.

Ich habe dann eine Definition der unabhängigen Bestandteile gegeben²⁾, welche darauf hinweist, daß die Wahl der unabhängigen Bestandteile nicht bloß von der Temperatur, sondern auch von anderen Versuchsbedingungen abhängt und daß es nur auf die Zusammensetzung der Phasen beim Gleichgewicht ankommt.³⁾ Diese Definition macht die Annahme von Einschränkungen der Phasen-

¹⁾ Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, 1. Heft, Braunschweig 1901.

²⁾ Z. f. physik. Chem. 43 (1903), 89, 376; 45 (1903), 496.

³⁾ Hierin steckt auch der Einfluß der Katalysatoren.

regel entbehrlich. Als Versuchsbedingungen, von denen die Wahl der unabhängigen Bestandteile abhängt, habe ich außer der Temperatur auch die Mengenverhältnisse, die in Betracht gezogenen Zeiten und Druckgrenzen aufgeführt. Hinzuzufügen wäre noch die Genauigkeit der verwendeten analytischen Methoden, welche ebenfalls die Wahl der unabhängigen Bestandteile beeinflussen kann.

Ich habe aber auch darauf hingewiesen¹⁾, daß man aus denselben Stoffen aufgebaute Systeme verschiedener Zusammensetzung gemeinsam betrachten kann, solange nicht Zusammensetzungen auftreten, die eine Verminderung der Zahl der wirklich unabhängigen Bestandteile und damit eine Änderung der unabhängigen Gleichgewichtsbedingungen bewirken. In Ergänzung meiner früheren Darlegungen sei ausdrücklich hervorgehoben, daß als Änderung der unabhängigen Gleichgewichtsbedingungen nicht bloß eine Änderung ihrer Zahl, sondern auch eine Änderung ihrer Beschaffenheit (Änderung der Zahl der in ihnen vorkommenden unabhängigen Bestandteile) zu betrachten ist. Diese Zusammenfassung von Systemen verschiedener Gesamtzusammensetzung wird stillschweigend allgemein geübt.

Die Stoffe, welche man einem mehrphasigen System hinzufügen kann, ohne die Zahl der unabhängigen Bestandteile zu ändern, sind notwendig identisch mit den Stoffen, welche zur Darstellung der Zusammensetzung der Phasen erforderlich sind und daher von einer Phase in eine andere übergehen können. Faßt man also mehrphasige Systeme von verschiedener Gesamtzusammensetzung, welche aus denselben Stoffen bestehen und nach meiner Definition die gleiche Zahl von unabhängigen Bestandteilen haben, zusammen, so kommen dadurch, daß man die Gesamtmassen als veränderlich ansieht, keine neuen Veränderlichen hinzu.²⁾ Bezieht man dagegen entsprechend der Auffassung von RÖÖZEBOOM auch jene Mengenverhältnisse ein, bei denen man mit weniger Komponenten auskommt, so tritt in diesen besonderen Fällen eine Änderung der

¹⁾ *Z. f. physik. Chem.* 45 (1903), 502.

²⁾ Eine Einschränkung erleidet diese Betrachtung nur, wenn eine Phase da ist, die mit den anderen gar nicht in Wechselwirkung tritt (z. B. metallischer völlig unlöslicher Mischkristall, Wasser flüssig und als Dampf). Dann zerfällt eben das System in zwei voneinander völlig unabhängige Systeme, von denen eines einphasig ist. Bei einphasigen Systemen gilt das nur, wenn man die Phase selbst als einen Stoff betrachtet; darauf komme ich noch zurück.

Zahl der unabhängigen Veränderlichen ein, welche bei der Ableitung der üblichen Form der Phasenregel nicht berücksichtigt ist.

VAN DER WAALS und KOHNSTAMM stellen sich auf den Standpunkt von ROOZEBOOM. Von den Komponenten wird verlangt (WK S. 6), daß man ihre Mengen im ganzen System ändern könne, ohne die Mengen der übrigen Komponenten zu ändern. An dieser Stelle wird also nicht ein System von unveränderlicher Gesamtmasse vorausgesetzt. Wohl aber wird dieses bei der Ableitung der Phasenregel vorausgesetzt (WK S. 8, 18, 22). In einer Beziehung weichen sie von ROOZEBOOM ab. Sie nehmen nicht Einschränkungen der Phasenregel an, sondern führen die geringere Variabilität mancher Systeme darauf zurück (S. 26, 30), daß diese bestimmten Bedingungen unterworfen sind, welche die durch die Phasenregel gegebene Zahl von Freiheiten vermindern. Dabei wird nicht unterschieden zwischen Bedingungen, die aus der Natur des Systems von gegebener Zusammensetzung notwendig hervorgehen, und solchen, die ihm willkürlich auferlegt werden. WK beschäftigen sich auch ausführlich mit meiner Auffassung und erheben gegen sie eine Reihe von Einwänden.¹⁾

Sowohl die von mir vertretene Auffassung als die von ROOZEBOOM-VAN DER WAALS-KOHNSTAMM hat sich bis heute erhalten. Die erstere wird z. B. geteilt von J. TRAUBE²⁾, J. MEYER³⁾ und insbesondere auch von FINDLAY.⁴⁾ Auch die Definitionen von W. OSTWALD⁵⁾ und NERNST⁶⁾, welche andere Kennzeichen benutzen, führen zu denselben Folgerungen.

¹⁾ Ich habe gegen diese Einwände in einem Brief an Herrn Prof. VAN DER WAALS Stellung genommen. Der greise Forscher fand aber nicht mehr die Zeit, sich näher damit zu beschäftigen. Auch ich fand nicht mehr Zeit, meinen Standpunkt in der Literatur zu vertreten und bin erst durch einen Brief von Prof. KOHNSTAMM veranlaßt worden, mich wieder mit der Frage zu beschäftigen. Daß die Angelegenheit durch die Einwände von WK nicht erledigt ist, hat auch OSTWALD [*Z. f. physik. Chem.* 83 (1913), 762] anerkannt.

²⁾ Grundriß der physikalischen Chemie, Stuttgart 1904, S. 231.

³⁾ Die Phasenregel und ihre Anwendungen, Stuttgart 1905, S. 361 (Sammlung AHRENS).

⁴⁾ Einführung in die Phasenlehre, 1. Aufl. Leipzig 1907, S. 7, 49; 2. Aufl. 1925, S. 6, 43.

⁵⁾ Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. II², Leipzig 1896—1902, S. 478; Grundriß der allgemeinen Chemie, 5. Aufl. Leipzig 1917, S. 388.

⁶⁾ *Theoretische Chemie*, 11. Aufl. S. 698 Anm.

Auf dem Standpunkt von ROOZEBOOM und WK stehen u. a. SACKUR¹⁾, HERZFELD²⁾, TAMMANN³⁾ und im wesentlichen auch RICHARDS.⁴⁾ TAMMANN fügt zu den von ROOZEBOOM angegebenen Einschränkungen der Phasenregel noch eine weitere hinzu, bei der die Zahl der Freiheitsgrade größer ist als die von der Phasenregel angegebene (S. 102, 104). Es handelt sich um Fälle, wo das endgültige Gleichgewicht sich langsam einstellt, z. B. Acetaldehyd-Paraldehyd oder die Verbindungsbildung in den Al-Sb-Legierungen. TAMMANN wählt die Zahl der unabhängigen Bestandteile in allen Fällen so, wie es der endgültigen Gleichgewichtseinstellung entspricht (also beim Acetaldehyd einen, bei der Al-Sb-Legierung zwei). Infolgedessen erscheint unter Versuchsbedingungen, bei denen die Einstellung des endgültigen Gleichgewichts nicht erfolgt, die Zahl der Freiheiten größer, als der Phasenregel entspricht. Nach meiner Auffassung sind zwei Bestandteile anzunehmen, wenn sich in einem Acetaldehyd-Paraldehydgemisch das Gleichgewicht nicht einstellt, drei bezüglich des Kristallisationsgleichgewichts der Al-Sb-Legierung, wenn in der Schmelze die Verbindung zwar gebildet wird, aber das homogene Gleichgewicht nicht eingestellt, also ein beliebiger Zufallsgehalt an Verbindung da ist. Unter den Gesichtspunkt des Hinzutretens von Zusatzbedingungen lassen sich Fälle, bei denen die Zahl der Freiheiten zu groß ist, nicht einreihen.

Gerade aus der Darstellung TAMMANN's ist aber auch ersichtlich, daß seine Auffassung nicht zu einem befriedigenden Ergebnis führt. TAMMANN sagt, daß die Zahl der Freiheiten und der Phasen experimentell bestimmbar sei, und fährt dann fort (S. 103): „Man sieht also, daß allgemein genommen die Phasenregel eine Gleichung mit einer Unbekannten, der Zahl der Komponenten ist.“ Wenn aber die Zahl der Phasen und Freiheitsgrade experimentell bekannt ist, braucht man die Phasenregel nicht mehr. TAMMANN sagt (S. 103), sie sei von unschätzbarem Wert, weil sie vor fehlerhaften Deutungen bei der Zusammenfassung der Beobachtungen zum Zustandsdiagramm bewahre. Diese Dienste kann aber die Phasenregel nur leisten, wenn man die Zahl der Komponenten in anderer Weise als aus

¹⁾ Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik, Berlin 1912, S. 146.

²⁾ In GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik IX, Berlin 1926, S. 114.

³⁾ Lehrbuch der Metallographie, 2. Aufl. Leipzig 1921, S. 388; Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte, Braunschweig 1924, S. 102. Die folgenden Seitenzahlen beziehen sich auf das zweitgenannte Buch.

⁴⁾ *Am. chem. Soc.* 38 (1916), 983.

der Gleichung der Phasenregel bestimmen kann. Daher ist es auch heute noch nicht überflüssig, den Begriff der unabhängigen Bestandteile zu erörtern. Ich glaube zeigen zu können, daß meine Definition allgemein anwendbar ist. Dabei werden auch einige bisher nicht besprochene Fragen genauer herauszuarbeiten sein.

1. Welche Kenntnisse sind zur Wahl der unabhängigen Bestandteile erforderlich?

Die Zahl der in einem System enthaltenen Elemente ist in vielen Fällen mit der der unabhängigen Bestandteile nicht identisch (siehe GIBBS S. 76). Denn sehr häufig tritt ein Teil der Reaktionen, die zur Erreichung des absolut stabilen Gleichgewichts erforderlich sind, überhaupt nicht ein oder hat eine so geringe Geschwindigkeit, daß nicht absolut stabile Gleichgewichte zur Beobachtung kommen. Ferner können reine Verbindungen vorliegen, die praktisch als nicht dissoziiert betrachtet werden können (z. B. Wasser bei niedrigen Temperaturen) oder die sogar als im strengen Sinn undissoziiert zu betrachten sind (z. B. wenn nur feste Phasen vorliegen).

Die Wahl der unabhängigen Bestandteile ist möglich, wenn man innerhalb des in Betracht kommenden (natürlich passend abgegrenzten) Bereichs von Versuchsbedingungen festgestellt: 1. welche Phasen beim Gleichgewicht möglich sind; 2. welche Stoffe zur Charakterisierung ihrer analytischen Zusammensetzung¹⁾ nötig sind. Auf die Betrachtung bei bestimmten p - und T -Werten darf man sich nicht beschränken, weil ja die Phasenregel p und T als veränderlich betrachtet. Zur Beantwortung der zweiten Frage ist insbesondere darauf zu achten, ob zwei Phasen gleich zusammengesetzt sind und ob die Zusammensetzung einer Phase von p und T abhängt oder nicht. Das sind Beobachtungen, die verhältnismäßig leicht gemacht werden können; sie genügen auch, um zu beurteilen, wieviel Stoffe mindestens erforderlich sind, um die Zusammensetzung jeder Phase beim Gleichgewicht auszudrücken.

Bei der Abgrenzung der Bereiche, für die die Zahl der unabhängigen Bestandteile angegeben werden soll, ist zu beachten, daß diese Zahl sich nur ändern kann, wenn eine Phase wegfällt oder hinzukommt, deren Zusammensetzung nicht durch dieselben Stoffe ausgedrückt werden kann, welche zur Darstellung der Zusammen-

¹⁾ Siehe VANT' HOFF, *Ber.* 35 (1902), 4254.

setzung der anderen Phasen ausreichen.¹⁾ Dies tritt nicht allzu häufig ein, so daß also in der Mehrzahl der Fälle die Änderung der Phasenzahl die Zahl der unabhängigen Bestandteile nicht ändert. Eine etwas größere Veränderlichkeit der Zahl der unabhängigen Bestandteile tritt allerdings auf, wenn die unabhängigen Bestandteile nur näherungsweise richtig (d. h. unter Vernachlässigung sehr kleiner Zusammensetzungsänderungen der Phasen) gewählt werden; Beispiele für eine solche näherungsweise Wahl finden sich im folgenden. Dann kann es vorkommen, daß diese Näherung nur in einem Teil des Bereichs, in dem sich die Phasenzahl nicht ändert, zulässig ist, in einem anderen Teil aber nicht. Das tritt ein, wenn die Veränderlichkeit der Phasenzusammensetzung in einem bestimmten Bereich von p - und T -Werten so geringfügig ist, daß sie vernachlässigt werden kann, während sie bei anderen p - und T -Werten erheblich ist.

Unter analytischer Zusammensetzung ist hier eine Zusammensetzungsangabe verstanden, welche ausreicht, um die Eigenschaften der Phasen eindeutig zu bestimmen.

Jede stöchiometrische Beziehung zwischen vorhandenen Stoffen (z. B. zwischen NH_3 und HCl im Dampf des reinen Salmiaks) und jedes wirklich eingestellte homogene Gleichgewicht vermindert die Zahl der zur analytischen Charakterisierung dieser Phase nötigen Stoffe um einen. Besteht z. B. eine Phase aus O_2 , CO und CO_2 und ist das Gleichgewicht zwischen diesen Stoffen nicht eingestellt, so ist die Zusammensetzung dieser Phase durch die genannten drei Stoffe auszudrücken und nicht durch C und O , weil die Eigenschaften der Phase von diesen drei Stoffen abhängen und der Gehalt an C und O mit verschiedenen Mischungsverhältnissen der drei Stoffe verträglich ist. Ist dagegen das homogene Gleichgewicht eingestellt, so genügen zwei Stoffe, da die Gleichgewichtsbedingung das Mengenverhältnis der wirklich vorhandenen Molekelarten festlegt. Als unabhängige Bestandteile kann man dann CO und O_2 oder C und O oder (unter Einführung negativer Massen) CO_2 und O_2 oder CO und CO_2 wählen. Die Anwendung dieser Gesichtspunkte auf Acetaldehydsysteme u. dergl. ergibt sich von selbst.

¹⁾ Da p , T und die Konzentrationen als veränderlich zu betrachten sind, ist das Identischwerden der Zusammensetzung zweier Phasen an einer Stelle eines p - T -Bereichs kein Grund für eine Verminderung der Zahl der Bestandteile. Nur eine diskontinuierliche Änderung (neue Phase) kann dazu Anlaß geben.

Es ist klar, daß die Wahl der unabhängigen Bestandteile auch von der Genauigkeit der analytischen Methoden abhängt. Wenn eine Phase infolge der Ungenauigkeit der Methoden als eine Phase von konstanter Zusammensetzung erscheint, obwohl sie es in Wirklichkeit nicht ist, so kann die Wahl der unabhängigen Bestandteile anders ausfallen, als wenn die Veränderlichkeit der Zusammensetzung erkannt ist. Die erstere Wahl bleibt aber trotzdem zulässig, wenn man von der geringen Veränderlichkeit der Zusammensetzung absehen will; sie bildet eben eine brauchbare Näherung.

Ich will nun meine Auffassung an den Systemen NH_4Cl und CaCO_3 darlegen. Wenn die Beobachtungen ergeben haben, daß der feste Salmiak eine unveränderliche Zusammensetzung hat, also NH_3 und HCl nicht oder immer in äquivalenten Mengen auflöst, so hat auch der Dampf des nur aus Salmiak bestehenden Systems dieselbe Zusammensetzung, gleichgültig, ob nur NH_3 - und HCl -Molekeln da sind oder auch gasförmiger NH_4Cl oder infolge Dissoziation auch N_2 , H_2 und Cl_2 . Die drei letzteren Molekelarten können da sein, wenn auch in sehr geringer Menge, da ja die betreffenden Dissoziationsgleichgewichte bekannt sind. Ihre Menge kann allerdings kleiner sein, als die Gleichgewichtsmenge, wenn die für die Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit groß ist gegen die Zeit, die man zur Dampfdruckmessung braucht. Wenn man das besprochene Salmiaksystem als System mit zwei Bestandteilen (NH_3 und HCl) auffaßt, so sind diese nicht unabhängige Bestandteile, weil die Menge des einen durch die des anderen in jeder Phase bestimmt ist. Statt der Annahme von zwei Bestandteilen mit einer Nebenbedingung könnte man auch drei Bestandteile (N , H , Cl) mit zwei Nebenbedingungen (z. B., daß auf jedes N ein Cl und vier H in jeder Phase kommen) wählen. Nimmt man Bestandteile mit Nebenbedingungen an, so ist ihre Wahl in hohem Maß willkürlich, während die Zahl der unabhängigen Bestandteile nach meiner Definition eindeutig bestimmt ist.

Die Annahme, daß fester Salmiak die Gase nicht auflöst, ist möglich (WK S. 7, 512, 612). Ganz anders wird die Sache, wenn fester Salmiak NH_3 und HCl in verschiedenem Verhältnis auflöst. Wenn die Löslichkeiten so klein sind, daß sie nicht beobachtet oder wenigstens angenähert vernachlässigt werden können, so ist noch immer die Wahl eines unabhängigen Bestandteils zulässig. Wenn man aber der Löslichkeit Rechnung tragen will oder muß, dann gilt nicht mehr, daß die Zusammensetzung der beiden Phasen unveränderlich ist, sondern sie wechselt mit Temperatur und Druck. Dann ist die Wahl von zwei unabhängigen Bestandteilen ebenso notwendig, wie wenn fester Salmiak bei Gegenwart von überschüssigem NH_3 oder HCl verdampft. Dann hat man auch bei konstanter Temperatur keinen konstanten Dampfdruck, sondern er ändert sich mit dem Volum.

Es ist lehrreich, damit die Verhältnisse beim Gleichgewicht $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ zu vergleichen. Hier nimmt man allgemein zwei Bestandteile an. Der Dampfdruck hängt nur von der Temperatur ab. Wenn etwa CaCO_3 , CO_2 in fester Lösung aufnehmen könnte, so würde das an dem Bestehen eines vom Volum unabhängigen Dampfdrucks nichts ändern. Dem entspricht, daß man

noch immer die Zusammensetzung jeder Phase durch CaO und CO_2 ausdrücken kann. Phasentheoretisch macht es keinen Unterschied, ob CaCO_3 , CO_2 lösen kann oder nicht. Nun ist aber auch die Dissoziation $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$ eine tatsächlich eintretende Reaktion. Wenn die festen Phasen CO und O_2 nicht oder im Verhältnis $2\text{CO} : \text{O}_2$ auflösen, hat man noch immer zwei unabhängige Bestandteile. Wenn aber etwa CaCO_3 , CO und O_2 in einem anderen als dem angegebenen Verhältnis auflöst, so ist der Dampfdruck bei gegebenem T vom Volum abhängig und seine Änderung mit einer Änderung der Konzentrationen verbunden. Dann kann die Zusammensetzung jeder Phase nur durch drei Bestandteile ausgedrückt werden. Dieses Beispiel zeigt wohl, daß die Annahme von zwei Bestandteilen beim reinen Salmiaksystem nicht mehr Berechtigung hat als die von drei Bestandteilen beim CaCO_3 , solange nicht experimentell gezeigt wird, daß die Auflösung von Gasen im festen Salmiak merkbar ist, im CaCO_3 aber nicht.

WK (S. 35) erblicken einen Mangel meiner Darstellung darin, daß ich von der Betrachtung der Molekelarten absehe. Dazu möchte ich folgendes bemerken. Es ist kein Zweifel, daß man die Zahl der unabhängigen Bestandteile erhält, wenn man für jede Phase die vorhandenen Molekelarten und die zwischen ihnen bestehenden und tatsächlich erfüllten stöchiometrischen und Gleichgewichtsbeziehungen kennt. Es scheint mir jedoch besser, die Anwendung der Phasenregel auf die analytisch nachweisbaren Bestandteile und nicht auf die Molekelarten zu gründen. Dabei will ich mich nicht darauf berufen, daß die Molekelarten in vielen Fällen (z. B. bei dem wichtigsten Stoff, dem Wasser) ungenügend bekannt sind. Denn jede neu angenommene Molekelart (z. B. $[\text{H}_2\text{O}]_x$) gibt eine neue Bedingung, so daß das auf die Phasenregel keinen Einfluß hat. Wohl aber ist folgendes zu bedenken. Bei der experimentellen Erforschung geht die Erkenntnis der möglichen Phasen der Erkennung der Molekelarten voraus. Man muß ja zuerst die chemischen Individuen (die chemisch reinen Stoffe) ermitteln. Das geschieht, indem man die Phasen aufsucht, die wenigstens innerhalb eines gewissen p - T -Bereichs konstante Zusammensetzung haben. In der Tat ist ja der Nachweis, daß die konstant siedenden Wasser-Säuremischungen keine chemischen Verbindungen sind, dadurch geführt worden, daß schon mit einfachen Hilfsmitteln gezeigt werden konnte, daß ihre Zusammensetzung von p abhängt. Diese Kenntnisse über die Natur der Phasen genügen schon für die Anwendung der Phasenregel. Es scheint mir naturgemäß, die primären Tatsachen (die Art der auftretenden Phasen) und nicht daraus abgeleitete, daher schwerer gewinnbare Begriffe (die Molekelarten) zu verwenden. Beim homogenen Gleichgewicht braucht man freilich die Molekelarten; aber das ist kein Grund, sie auch dort zu verwenden, wo es nicht nötig ist. OSTWALD vermeidet bei seiner Definition sogar den Begriff der chemischen Individuen; die Zahl der unabhängigen Bestandteile wird durch die Zahl der Phasen gegeben, durch deren Mischung eine andere hergestellt werden kann. Die Anwendung dieses Gesichtspunkts (ohne Mitbenutzung der analytischen Zusammensetzung) scheint mir aber schwieriger zu sein als die Beurteilung nach der analytischen Zusammensetzung. Zur Begründung ihrer Bemängelung sagen WK auch, daß man nur mit Berufung auf eine gewisse Kenntnis der Molekelarten erklären könne, weshalb sie ein System aus H_2 , O_2 und H_2O bei Zimmertemperatur als ein Dreistoffsystem betrachten,

bei höherer Temperatur dagegen als Zweistoffsystem. Hierfür braucht man aber nicht die Kenntnis der Molekelarten. Es handelt sich hier um experimentelle Feststellungen über das Verhalten der Stoffe Wasserstoff, Sauerstoff und Wasser. Diese können ohne jede Kenntnis über die vorhandenen Molekelarten gewonnen werden und sind tatsächlich schon gewonnen worden, ehe der Molekelbegriff durchgeführt war. Daß man die Molekeln des flüssigen Wassers auch heute noch nicht sicher kennt, stört dabei gar nicht.

2. Die Erklärung der Einschränkungen der Phasenregel durch Zusatzbedingungen.

Es wurde bereits in der Einleitung angedeutet, daß man zwischen aus der Natur des Systems folgenden und willkürlichen Bedingungen unterscheiden muß, wenn man das Verhalten eines Systems gegenüber der Phasenregel nicht durch die Zahl der unabhängigen Bestandteile im Sinn meiner Definition, sondern durch eine größere Zahl von Komponenten und Zusatzbedingungen darstellen will. Eine Bedingung folgt aus der Natur des Systems, wenn es nicht möglich ist, ein gegebenes System ohne Änderung der Gesamtzusammensetzung und der Art der vorhandenen Phasen durch Temperatur- und Druckänderungen so umzuwandeln, daß diese Bedingung nicht mehr erfüllt ist.

Es seien zuerst die von WK angeführten Beispiele von Zusatzbedingungen erwähnt. Daß das Verdampfungsgleichgewicht des festen Salmiaks (ohne Überschuß eines der Dissoziationsprodukte) univariant ist, wird durch die Annahme von zwei Komponenten und die Zusatzbedingung, daß NH_3 und HCl in äquivalenten Mengen da sind, dargestellt (S. 33—34, 508). Enthält ein System aus n Komponenten nur eine Phase, so sind $n - 1$ Zusatzbedingungen (die Konzentrationsangaben mit Ausnahme von einer) da. Das System hat daher zwei Freiheiten (S. 33). Ein Wasser-Alkoholgemisch in Berührung mit Dampf von derselben Zusammensetzung und mit Eis wird auf S. 34 (siehe auch S. 507) als Beispiel eines Systems mit beschränkenden Bedingungen angeführt. Der letztere Fall ist von den beiden anderen wesentlich verschieden. Beim reinen NH_4Cl -System (fest und Dampf) handelt es sich um Bedingungen, die aus der Natur des Systems mit Notwendigkeit folgen. Solange aus festem Salmiak keine andere Phase entsteht als der Dampf, muß dieser NH_3 und HCl in äquivalenten Mengen enthalten. Solange ein beliebiges System einphasig bleibt, kann sich die Zusammensetzung dieser Phase nicht ändern. Die Bedingung beim Alkohol-Wassersystem, daß Flüssigkeit und Dampf gleiche Zusammensetzung

haben sollen, fließt dagegen nicht aus der Natur des Systems, sondern ist willkürlich hinzugefügt. Auf diesen Fall will ich erst im nächsten Abschnitt eingehen.

Wenn es sich um Bedingungen handelt, die aus der Natur des Systems mit Notwendigkeit hervorgehen und tatsächlich die Zahl der Freiheiten beeinflussen, so ist zwischen der Auffassung von WK und der meinen kein sachlicher Unterschied. Wenn man dem allgemeinen System $\text{NH}_3\text{--HCl}$, welches zwei unabhängige Bestandteile hat, die Bedingung der äquivalenten Mengen hinzufügt, so verliert eben ein Bestandteil seine Unabhängigkeit und es bleibt daher nur ein unabhängiger Bestandteil übrig. Die Komponenten im Sinn von WK sind etwas anderes als die unabhängigen Bestandteile von GIBBS. Die Darstellung durch Zusatzbedingungen kann ich aber durchaus nicht für zweckmäßig halten. Denn dann tritt die Frage auf, wie die Zusatzbedingungen beschaffen sein müssen, damit sie eine Verminderung der Zahl der Freiheiten bewirken; das ist keineswegs immer der Fall.

Im Fall des NH_4Cl kann die Zusatzbedingung von WK auf zwei Arten formuliert werden. Entweder kann das Verhältnis $\text{NH}_3:\text{HCl} = 1$ für das ganze System oder für die Gasphase vorgeschrieben werden. In beiden Fällen tritt die Frage auf, warum die Wirkungen ganz andere sind, wenn man das Verhältnis $\text{NH}_3:\text{HCl} = m:n$ vorschreibt und warum die Wirkung des Verhältnisses $1:1$ im System Wasser-Alkohol anders ist als bei $\text{NH}_3\text{--HCl}$. Zieht man auch das Auftreten der flüssigen Phase im NH_4Cl -System in Betracht, so kann man fragen, warum die Festlegung des Verhältnisses $\text{NH}_3:\text{HCl} = 1$ im Gesamtsystem die Art des Gleichgewichts nur ändert, wenn die flüssige Phase nicht da ist, dagegen nicht, wenn die flüssige Phase da ist. Als weiteres Beispiel führe ich einen schon von MEYERHOFFER¹⁾ (nach meiner Meinung allerdings nicht ganz zutreffend) besprochenen Fall an. Es liege ein wasserfreies reziprokes Salzpaar vor; die Salze AB und CD seien in äquivalenten Mengen genommen. Die vier festen Salze koexistieren längs einer p - T -Kurve, entsprechend dem (zuerst von MEYERHOFFER erkannten) Vorliegen von drei unabhängigen Bestandteilen. Wenn man sich von der p - T -Kurve des vollständigen Gleichgewichts entfernt, so verschwindet nicht ein festes Salz, sondern zwei. Dann hat man nur zwei Freiheiten (T und p). Nach der Phasenregel

¹⁾ Die Phasenregel, Leipzig und Wien 1893, S. 61.

sollen also nur noch zwei unabhängige Bestandteile da sein. Meine Definition führt auch zu dieser Zahl. Nimmt man hier drei Bestandteile mit einer Nebenbedingung an, so entsteht die Frage, warum diese Nebenbedingung nur beim unvollständigen Gleichgewicht wirksam ist, aber nicht beim vollständigen. Alle diese Fragen lassen sich ja beantworten¹⁾, aber, soviel ich sehe, doch nur auf Grund jener experimentellen Feststellungen, die zur Bestimmung der unabhängigen Bestandteile nach meiner Definition ausreichen. Diese Ermittlung der unabhängigen Bestandteile scheint mir daher eine viel einfachere und klarere Darstellung der Verhältnisse zu geben als die Zusatzbedingungen.

WK bemängeln an meiner Auffassung, daß man atmosphärische Luft als ein Einstoffsystem auffassen müsse, so lange keine Verflüssigung eintritt, dagegen als Zweistoffsystem, wenn sie eintritt (S. 33), und ebenso beim reinen Salmiak einen Bestandteil unterhalb des höchsten Sublimationspunktes, dagegen zwei beim Auftreten der Flüssigkeit (S. 507) annehmen müsse. Sie meinen auch, daß man bei meiner Auffassung die Phasen selbst als unabhängige Bestandteile auffassen müsse (S. 34). Was zunächst die einphasigen Systeme betrifft, so kann man ihnen in der Tat einen unabhängigen Bestandteil zuschreiben (Einschränkung der Phasenregel nach ROOZEBOOM, die aber von ihm nicht als solche angeführt wird). Die Darstellung von WK (n Bestandteile, $n - 1$ Bedingungen) kommt auf dasselbe heraus, da jede vorgeschriebene Konzentration eine Unabhängigkeit, d. h. die Möglichkeit, für sich allein in eine andere Phase überzugehen, zerstört. Meine Auffassung gestattet aber noch eine zweite Darstellung. Auch bei einphasigen Systemen besteht die (für mehrphasige Systeme schon in der Einleitung erwähnte) Möglichkeit, Systeme verschiedener Gesamtzusammensetzung gemeinsam zu betrachten, sofern für sie dieselben unabhängigen Gleichgewichtsbedingungen gelten. Das letztere trifft für die aus denselben Stoffen aufgebauten einphasigen Systeme immer zu, da sie nur eine Gleichgewichtsbedingung (die Zustandsgleichung der Phase) haben. Während aber bei mehrphasigen Systemen durch eine solche Zusammenfassung keine Änderung der Zahl der unabhängigen Bestandteile eintritt, ist es bei einphasigen Systemen anders. Die Konzentrationen sind jetzt zwar nicht durch Übertritt in eine andere Phase, wohl aber durch Änderung der Gesamtmengen variierbar. Die Stoffe, aus denen die Phase zusammen-

¹⁾ Vgl. HERZFELD in GEIGER-SCHEEL, Handbuch der Physik IX, 115.

gesetzt werden kann, sind dann unabhängige Bestandteile, soweit sie nicht durch stöchiometrische oder Gleichgewichtsbedingungen mit anderen verknüpft sind. Ist die Zahl der unabhängigen Stoffe n , so hat man $n - 1$ unabhängige Konzentrationsvariable und $n + 1$ Freiheiten, entsprechend der Phasenregel. Hervorzuheben ist, daß man in diesem Fall die in der Zustandsgleichung vorkommenden Konzentrationen bei jedem beliebigen Mengenverhältnis entweder als konstant oder als durch Massenaufnahme von außen veränderlich betrachten kann. Beides führt zur selben Zahl von Freiheiten.

Anders ist es beim System aus reinem Salmiak. Man hat auch hier eine einzige Gleichgewichtsbedingung, wenn man annimmt, daß die feste Phase nur NH_4Cl , die Gasphase keine NH_4Cl -Molekeln enthält. Sie lautet $\xi_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \xi_{\text{NH}_3} + \xi_{\text{HCl}}$, wo die ξ die Potentiale der drei Stoffe sind. Man hat im allgemeinen drei unabhängige Veränderliche (p , T und einen Molenbruch der Gasphase), daher zwei Freiheiten. Der Fall äquivalenter Mengen von NH_3 und HCl im Gesamtsystem fällt aber heraus. Wenn x das Verhältnis der Mengen von NH_3 und HCl im Gesamtsystem ist und im folgenden die Formeln die Mengen von festem Salmiak, ferner von NH_3 und HCl in der Gasphase (alles in Molen ausgedrückt) bedeuten, so ist

$$x = \frac{\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3}{\text{NH}_4\text{Cl} + \text{HCl}} \text{ und daher der Molenbruch des } \text{NH}_3$$

$$\frac{\text{NH}_3}{\text{NH}_3 + \text{HCl}} = \frac{x \text{NH}_3}{(x + 1)\text{NH}_3 - (x - 1)\text{NH}_4\text{Cl}}.$$

Da die Menge des festen Salmiaks durch Volumänderung geändert werden kann, ist der Molenbruch veränderlich, solange x von 1 verschieden ist. Für $x = 1$ aber wird der Molenbruch $1/2$. Die Gleichgewichtsbedingung ist also in diesem besonderen Fall von ganz anderer Art als in den übrigen, da nunmehr der veränderliche Molenbruch durch eine Konstante ersetzt ist. Demgemäß sinkt auch die Zahl der Freiheiten. Experimentell drückt sich der Unterschied u. a. in folgendem aus. In einem System mit NH_3 -Überschuß bewirken sowohl Volumverminderung als NH_3 -Zusatz ein Ansteigen des NH_3 -Gehalts in der Gasphase. Im System mit äquivalenten Mengen bleibt der NH_3 -Gehalt der Gasphase bei Volumänderung ungeändert, bei NH_3 -Zusatz steigt er.

Daß man nach meiner Auffassung die Phasen selbst als unabhängige Bestandteile auffassen müsse, kann ich nicht zugeben. Bei einphasigen Systemen können allerdings Phase und Bestandteil als identisch betrachtet werden. Wird aber Luft zweiphasig, so kann man nicht die beiden Phasen als Bestandteile

annehmen, und zwar darum nicht, weil sie selbst keine bestimmte, von p und T , sowie dem Volum unabhängige Zusammensetzung haben. Man muß Stoffe von bestimmter Zusammensetzung als Bestandteile wählen, weil nur solche sich zur Darstellung der Zusammensetzung irgendeines Körpers eignen, also O_2 und N_2 (oder, wenn man will, zwei Gemische von bestimmter Zusammensetzung, die aber gar nicht zu den wirklich auftretenden Phasen gehören müßten). Natürlich muß ich auch den Satz bestreiten (S. 33): „Tritt eine feste Phase auf, so erleidet die Komponente einen neuen Zerfall, es tritt eine neue unabhängige Variable auf.“ Vielmehr bleibt es nach meiner Auffassung bei den zwei unabhängigen Bestandteilen, gleichgültig, ob O_2 oder N_2 oder Mischkristalle auskristallisieren.

WK tadeln es, daß nach meiner Auffassung in vielen Fällen beim selben System die Zahl der unabhängigen Bestandteile je nach den Versuchsbedingungen verschieden gewählt werden muß. Das Beispiel, welches mir in WK S. 506 entgegengehalten wird (NH_4Cl oberhalb der höchsten Sublimationstemperatur, wo eine Flüssigkeit auftritt, die NH_3 und HCl nicht in äquivalenten Mengen enthält) ist ganz analog dem Fall Luft bei teilweiser Verflüssigung. Ich sehe weder in dem einen noch in dem anderen Fall einen Grund, warum die unabhängigen Bestandteile nicht verschieden gewählt werden sollten, wenn die möglichen Phasen andere sind. Es besteht keine Nötigung (wie dies in WK S. 508 geschieht), die nach meiner Auffassung nötige Änderung der Zahl der unabhängigen Bestandteile mit der Annahme zu verbinden, daß beim höchsten Sublimationspunkt eine plötzliche Zersetzung eintrete, bzw. eine Dissoziation einsetze. Sie setzt gewiß nicht bei diesem Punkt ein, weil ja der Dampf schon bei tieferer Temperatur dissoziiert ist. Etwas Diskontinuierliches tritt allerdings beim Überschreiten des höchsten Sublimationspunktes ein, nämlich das Auftreten einer neuen Phase von veränderlicher Zusammensetzung, welche bei tieferer Temperatur nicht möglich ist. Dieser Diskontinuität muß in irgendeiner Weise Rechnung getragen werden. Ich tue das, indem ich die Zahl der unabhängigen Bestandteile anders annehme. Im Sinn von KW muß man sagen, daß oberhalb des höchsten Sublimationspunktes die Bedingung äquivalenter Mengen von NH_3 und HCl in jeder Phase fallen gelassen werden muß, welche unterhalb dieses Punktes durchaus notwendig ist, um bei Annahme von zwei Bestandteilen das Verhalten des Salmiaks mit der Phasenregel in Einklang zu bringen. Ich kann daher dem Satz nicht zustimmen: „Zweckmäßig aber erscheint es uns nicht, das Verhalten oberhalb und unterhalb der höchsten Sublimationstemperatur in einen so schroffen Gegensatz zu bringen.“ Der schroffe Gegensatz besteht und es muß ihm Rechnung getragen werden. Das Weglassen einer Bedingung, welche die Ergebnisse eingreifend verändert, ist kein milderes Mittel als die Änderung der Zahl der unabhängigen Bestandteile.

Übrigens müßte der Fall gar nicht so liegen, wie er beim Salmiak tatsächlich liegt. Es ist denkbar, daß eine feste Verbindung AB , welche als Gas in A und B dissoziiert ist, oberhalb des höchsten Sublimationspunktes eine Flüssigkeit gibt, welche die Zusammensetzung AB hat, weil diese weder gasförmiges A , noch gasförmiges B merklich auflöst. Das wäre ein vom Salmiak völlig verschiedenes Verhalten, welches nach meiner Auffassung dadurch auszudrücken wäre, daß man sowohl oberhalb als unterhalb des höchsten Sublimationspunktes nur einen Bestandteil annimmt.

3. Willkürliche Bedingungen und der Begriff der invarianten Systeme.

In WK S. 33 wird bestritten, daß meine Auffassung in allen Fällen gestatte, ein gewissen Bedingungen unterworfenen System als ein freies System aus weniger Komponenten aufzufassen. Das ist nur richtig, wenn es sich um Bedingungen handelt, die nicht aus der Natur des Systems von selbst folgen und demgemäß innerhalb des gewählten Bereichs nicht allgemein erfüllbar sind. In diesem Fall darf aber die in WK gestellte Forderung nicht erhoben werden. Als Beispiel wird dort das System Wasser-Alkohol bei gleicher Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf und Koexistenz mit Eis erwähnt und auch auf S. 507 nochmals angeführt. Dieses System wird auf S. 34 als nonvariant bezeichnet. Aber es ist kein nonvariantes System im Sinn der Phasenregel. Ein nonvariantes (invariantes) System im Sinn der Phasenregel liegt vor, wenn in einem System von gegebener Gesamtzusammensetzung die vorhandenen Phasen nur bei einem T - p -Wertepaar koexistieren und bei jeder Änderung von T oder p eine Phase verschwindet.¹⁾ Beim System Alkohol-Wasser (Gas, Flüssigkeit und Eis) gibt es aber für eine gegebene Gesamtzusammensetzung eine stetige p - T -Kurve, auf der die drei Phasen koexistieren. Die Bedingung, daß Flüssigkeit und Dampf gleiche Zusammensetzung haben sollen, ist allerdings nur für eines dieser Wertepaare erfüllbar. Aber sie folgt nicht aus der Natur des Systems, sondern ist willkürlich hinzugefügt. Ganz anders ist es im reinen Salmiak (fest und Dampf); hier wird die Bedingung, daß in jeder Phase HN_3 und HCl in äquivalenten Mengen da sind, bei beliebigen p - und T -Werten erfüllt und folgt schon aus der Natur des Systems. Daß durch willkürlich hinzugefügte Bedingungen unter Umständen tatsächlich vorhandene Variationsmöglichkeiten ausgeschlossen werden können, ist selbstverständlich. Aber die Aufstellung solcher Bedingungen ist bei jeder Darstellung der Phasenregel, also auch bei der von mir gegebenen, zulässig.

¹⁾ Diese Auffassung ergibt sich auch aus Darlegungen, die sich in WK finden. Denn auf S. 11 wird verlangt, daß in den Phasen eindeutige Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, p und T bestehen. Beim nonvarianten Punkt ist die Zahl der Bedingungsgleichungen gleich der Zahl der Zustandsvariablen (S. 20). Wegen der Eindeutigkeit der Bedingungsgleichungen kann ihre Auflösung nur je einen Wert für T und p liefern, aber nicht eine p - T -Kurve.

4. Univariante Systeme und Unabhängigkeit des Gleichgewichts vom Volum.

Ein gegebenes System ist nach der Phasenregel dann ein univariantes¹⁾, wenn das Gleichgewicht bei einem bestimmten Wert der veränderlichen Temperatur nur bei einem Druck möglich ist. Verläßt man diese p - T -Kurve, so können nicht $n + 1$ Phasen bestehen, sondern es muß mindestens eine verschwinden. ROOZEBOOM²⁾ hat unter Benutzung einer ihm von VAN DER WAALS mitgeteilten Überlegung in der ersten Mitteilung den Satz ausgesprochen, daß die Koexistenz von $n + 1$ Phasen die notwendige und hinreichende Bedingung dafür sei, daß das Gleichgewicht bei konstanter Temperatur trotz Änderung des Volums bestehen bleiben kann. In der zweiten Mitteilung wird dies ebenfalls angedeutet, aber nicht so scharf formuliert. Als vollständige heterogene Gleichgewichte bezeichnet er in der ersten Mitteilung jene, welche die notwendige und hinreichende Bedingung für die Einflußlosigkeit des Volums erfüllen, in der zweiten die mit $n + 1$ Phasen.³⁾

Es ist ein gewisser Widerspruch zu der Bezeichnung als „notwendige und hinreichende“ Bedingung, daß ROOZEBOOM Einschränkungen dieser Regel anführt. In der ersten Mitteilung sind es die folgenden. Die Regel gilt unbedingt, wenn wenigstens eine Phase da ist, die alle Bestandteile enthält. Ist dies nicht der Fall, so kann zwischen einer geringeren Zahl von Phasen ein vollständiges Gleichgewicht stattfinden, während die übrigen als Fremdkörper betrachtet werden können. Wenn zwei Phasen gleiche Zusammensetzung haben, so genügen weniger als $n + 1$ Phasen für ein vollständiges Gleichgewicht (Beispiele feste Gashydrate neben Flüssigkeit und Dampf, wenn Flüssigkeit und fester Stoff gleiche Zusammensetzung haben; Eis, Salzlösung und Wasserdampf, wo die feste und Gasphase gleiche Zusammenfassung haben und ihr Gleichgewicht durch die Gegenwart der Lösung nicht beeinflußt wird; in der zweiten Mitteilung auch noch Verflüchtigung von Salmiak, Verdampfung von Flüssigkeiten mit einer Minimumspannung, Schmelzung einzelner Salzhydrate u. a.). Die Beispiele sind z. T. solche, welche der $(n + 1)$ -Forderung genügen, wenn man die unabhängigen

¹⁾ RICHARDS zieht nicht mit Unrecht diesen Ausdruck dem „monovariant“ vor.

²⁾ *Rec. trav. chim.* 6 (1887), 266; *Z. phys. Chem.* 2 (1888), 471. Im folgenden sind diese Abhandlungen als erste und zweite Mitteilung bezeichnet.

³⁾ Im folgenden wird gezeigt werden, daß $n + 1$ Phasen und Unabhängigkeit des Gleichgewichts vom Volum sich nicht decken. Der Begriff des vollständigen Gleichgewichts ist daher nicht genau definiert, wenn man sich nicht an den Wortlaut der zweiten Mitteilung hält. Dem Gedankengang ROOZEBOOMS scheint es mehr zu entsprechen, wenn man ihn auf Systeme bezieht, deren Gleichgewicht durch die Temperatur vollständig bestimmt ist, also auf diejenigen, welche vom Volum nicht abhängen.

Bestandteile nach meiner Definition wählt, zum Teil Systeme mit willkürlichen Bedingungen.

WK S. 21 entwickeln den Beweisgang ausführlich. Sie legen den Satz zugrunde, daß das Gleichgewicht nicht von der Menge der Phasen abhängt.¹⁾ Es wird ein System von n Stoffen in m Phasen bei gegebener Temperatur betrachtet. Wenn es möglich ist, eine Phase aus den anderen $m - 1$ zusammenzusetzen, so kann man die Menge einer Phase auf Kosten der anderen ohne Störung des Gleichgewichts vermehren. Da eine solche Änderung das Volum ändern wird, kann das Gleichgewicht bei wechselndem Volum bestehen. Man erhält n unabhängige Bedingungsgleichungen, in denen als Unbekannte die Gewichte der $m - 1$ Phasen vorkommen, die gemischt einen Körper von der Beschaffenheit der m -ten Phase geben. Da die Zahl der Unbekannten mindestens ebenso groß sein muß wie die Zahl der Gleichungen, folgt $m - 1 \geq n$ oder $m \geq n + 1$. Die Durchführung des Beweises, die auch von HERZFELD im Handbuch der Physik von GEIGER-SCHEEL, Bd. IX, nur mit der Änderung übernommen wird, daß statt der Gewichte die Molenzahlen verwendet werden, scheint mir übrigens nicht befriedigend zu sein. WK setzen für jeden Stoff

eine Gleichung von der Form $\sum_1^{m-1} G c = c_m \sum_1^{m-1} G$ an, wo die G die Gewichte

der $m - 1$ Phasen sind, die gemischt werden müssen, um das Gewicht $\sum_1^{m-1} G$ der m -ten Phase zu erhalten, und die c die Konzentrationen der Stoffe in den einzelnen Phasen. Die Zahl dieser Gleichungen ist gleich der Zahl der Stoffe n . Von diesen Gleichungen soll nach ihnen eine von den übrigen abhängen. Die n -te Gleichung gewinnen sie, indem sie die Gleichung für die bei der Vermehrung der m -ten Phase eintretende Volumvermehrung Δv aufstellen. Die Benutzung der Volumgleichung ist jener Teil des Beweises, der mir unbefriedigend erscheint. Nichts hindert, $\Delta v = 0$ zu setzen. Denn Verschiebungen zwischen Phasen ohne Volumänderung sind möglich, z. B. wenn sich eine Flüssigkeit auf Kosten eines festen Stoffes von höherer Dichte und seines Dampfes bildet. Dann würde die Bedingung $m - 1 \geq n$ geradezu als Bedingung dafür erscheinen, daß sich bei einer Verschiebung zwischen den Phasen ohne Störung des Gleichgewichts das Volum nicht ändert. Die Benutzung der Volumgleichung ist aber nicht nötig. Der Sachverhalt ist folgender. Damit die G bestimmte Werte haben, muß G_m (die Gewichtszunahme der m -ten Phase) gegeben sein. Dann hat man $m - 1$ Unbekannte. Zu ihrer Bestimmung hat man die n Gleichungen für die Konstanz der Massen der Bestandteile. Diese sind voneinander unabhängig. Man kann aber auch die Gleichung für die Erhaltung der Gesamtmasse $\sum G = G_m$ heranziehen. Mit ihrer Hilfe kann eine der n Gleichungen aus den anderen abgeleitet werden. Man hat also jedenfalls n Massen-

¹⁾ Dieser Satz wird von der Thermodynamik bewiesen, indem sie zeigt, daß die Differentialquotienten der Potentiale (welche homogene Funktionen nullten Grades sind vermöge des Umstandes, daß die Potentiale solche Funktionen ersten Grades sind) die das Gleichgewicht bestimmenden Funktionen sind. Er ergibt sich aber auch aus der Annahme, daß die Molekularkräfte nur auf kleine Entfernungen wirken. Insofern ist der Beweis ein nicht thermodynamischer.

gleichungen. Das Ergebnis $m - 1 \geq n$ bedeutet dann, daß eine Mengenänderung der Phasen ohne Gleichgewichtsstörung möglich ist. Daß dies fast immer mit einer Volumänderung verbunden ist, folgt aus der Erfahrungstatsache, daß verschiedene Phasen gleicher Zusammensetzung verschiedene Dichte haben. Die Gleichung für Δv dient dann zur Ausrechnung des Betrags der Volumänderung. Es sei übrigens hervorgehoben, daß nicht die G und das Δv , sondern die Verhältnisse G/G_m und $\Delta v/G_m$ für das System charakteristische Größen sind. Für eine bestimmte Art von Mengenverschiebungen zwischen den Phasen ist Δv einfach dem (soweit die Mengen der erforderlichen Phasen ausreichen, willkürlich wählbaren) G_m proportional.

Fügt man die Gleichung für Δv zu den n Massengleichungen hinzu, so erhält man $m \geq n + 2$. Das ist die Bedingung dafür, daß bei gegebenem G_m die Volumänderung und daher auch $\Delta v/G_m$ einen bestimmten Wert annehmen kann. Sind die Gleichungen voneinander algebraisch unabhängig, so kann diese Bedingung nur beim invarianten Gleichgewicht erfüllt werden. Es kann aber auch vorkommen, daß die Gleichung für Δv durch Einsetzung der aus den Massengleichungen folgenden G -Werte von selbst zu einer Identität wird; dann genügt $m \geq n + 1$.

Daraus ergibt sich auch, unter welchen Umständen die Massenverschiebung zwischen den Phasen ohne Volumänderung erfolgen kann ($\Delta v = 0$). Das kann allgemein in invarianten Systemen durch geeignete Wahl der G -Werte erzielt werden. Ein Beispiel ist die bereits erwähnte Massenverschiebung zwischen drei Phasen bei einem Bestandteil. Die Konstanz des Volums kann aber auch für $m \geq n + 1$ eintreten, wenn für die mit dem Gleichgewicht verträglichen Werte von G/G_m $\Delta v/G_m$ von selbst Null wird. Ein Beispiel dafür bilden feste und flüssige Phasen beim höchsten Schmelzpunkt (TAMMANN). Dieser Fall wird bei einem gegebenen System wegen der Ungleichheit der Ausdehnungskoeffizienten der Phasen in der Regel nur bei einer Temperatur eintreten.

Der Ansatz von WK bedeutet, daß G_m nicht direkt gegeben ist, sondern durch die Festlegung eines bestimmten Δv bestimmt wird. Dann gehört auch G_m zu den Unbekannten. Man hat also m Unbekannte, denen n Massengleichungen und die Volumgleichung (zusammen $n + 1$ Gleichungen) gegenüberstehen. WK benutzen aber das Gesetz der Erhaltung der Gesamtmasse schon im Ansatz, indem sie statt G_m $\sum G$ schreiben. Dadurch sinkt die Zahl der noch unbenutzten Gleichungen auf $n - 1$ Massengleichungen und die Volumgleichung und die Zahl der Unbekannten auf $m - 1$.

WK erörtern nicht die Frage, ob die Schlußfolgerungen ungeändert bleiben, wenn zwei Phasen gleiche Zusammensetzung haben (also bezüglich aller c -Werte übereinstimmen) oder wenn ein G Null wird (d. h., wenn eine Phase zum Aufbau der m -ten nicht nötig ist). Sie nehmen daher auch zu den Roozeboom'schen Ausnahmen nicht Stellung.

Um sowohl die Heranziehung der Gleichung für Δv zu vermeiden, als auch den Einfluß des Auftretens von Phasen gleicher Zusammensetzung oder von Phasen, welche zur Zusammensetzung der m -ten nicht gebraucht werden, zu prüfen, kann man dem Beweis folgende Form geben. Die Mindestzahl der Bestandteile,

welche bei gegebener Gesamtzusammensetzung des Systems und gegebener Temperatur¹⁾ nötig sind, um die Zusammensetzung jeder Phase auszudrücken, sei n . Diese Bestandteile nenne ich im folgenden „Bestandteile des Systems“, wobei hinzuzudenken ist: bei der gegebenen Temperatur T . Die Frage, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit die Mengen der Phasen ohne Störung des Gleichgewichts geändert werden können, ist folgendermaßen zu beantworten. Im allgemeinen kann es in einem gegebenen Gleichgewichtssystem mehrere Wege geben, um die Menge einer Phase auf Kosten anderer zu vermehren. Z. B. kann in dem System Kryohydrat-Lösung-Wasserdampf die Lösung aus Salz und Eis oder aus Salz und Dampf hergestellt werden. Ferner kann die Umwandlung Eis-Dampf eintreten. Für jede einzelne Umwandlung gilt folgendes. Die Mindestzahl der Phasen eines Gleichgewichtssystems, durch deren Mengenänderung die Menge einer m' -ten Phase geändert werden kann, sei $m' - 1$. Wegen der Forderung, daß $m' - 1$ die Mindestzahl sei, können sich unter diesen Phasen nicht zwei von gleicher Zusammensetzung befinden. Die Zusammensetzung der $m' - 1$ Phasen soll durch n' „Bestandteile des Systems“ ausgedrückt werden können. Darunter können sich auch Bestandteile befinden, welche in die zusammenzusetzende Phase nicht eingehen. Diese müssen dann innerhalb der $m' - 1$ Phasen verschoben werden. Es ist dabei ganz gleichgültig, ob jede der $m' - 1$ -Phasen alle Bestandteile enthält; ja es kann sogar jede Phase nur je einen Bestandteil enthalten (Bildung des vierten Salzes eines reziproken Salzpaares, wenn man die drei anderen als unabhängige Bestandteile wählt). Man hat dann n' Gleichungen, welche die Unveränderlichkeit der Massen der Bestandteile ausdrücken, und $m' - 1$ unbekannte Gewichte, daher als Bedingung dafür, daß eine Änderung der Mengen der Phasen bei der betrachteten Umwandlung ohne Störung des Gleichgewichts (ohne Änderung der inneren Veränderlichen p , T und der Konzentrationen) möglich ist.

$$m' \geq n' + 1 \quad (1)$$

Das ist unter der fast immer zutreffenden Voraussetzung, daß eine derartige Umwandlung mit einer Volumänderung verknüpft ist, zugleich die Bedingung dafür, daß das Gleichgewicht vom Volum unabhängig ist. Sind mehrere derartige Umwandlungen im System möglich, so liegt die Unabhängigkeit des Gleichgewichts vom Volum

¹⁾ Hierin liegt ein Unterschied gegen die Definition der unabhängigen Bestandteile nach der Phasenregel.

schon vor, wenn wenigstens eine dieser Umwandlungen unter Volumänderung verläuft. Gibt es aber keine mögliche, mit Volumänderung verknüpfte Massenverschiebung, so wird das Gleichgewicht durch Volumänderung gestört, auch wenn es ein uni- oder invariantes ist; denn dann ist die Volumänderung nur durch Temperatur- oder Druckänderung möglich.

Außer dem m' Phasen, zwischen denen sich die betrachtete Mengenänderung abspielt, können noch andere Phasen im System sein und diese können auch Bestandteile enthalten, welche in den m' Phasen nicht vorkommen. Das Hinzutreten dieser Phasen hebt die durch die m' Phasen gegebene Möglichkeit nicht auf, das Volum des Systems ohne Änderung der inneren Variablen zu ändern. Es gilt also auch dann noch Gleichung 1. Dann ist die Gesamtzahl der Phasen $m = m' + r$, die Gesamtzahl der „Bestandteile des Systems“ $n = n' + q$, wo r und q positive ganze Zahlen sind. r und q können nicht beliebige Werte annehmen. Vielmehr ist

$$r \geq q. \quad (2)$$

Überzählige Phasen können nämlich in der Weise auftreten, daß aus den $m' - 1$ Phasen, die zur Zusammensetzung der m' -ten verwendet werden, auch noch andere beim Gleichgewicht vorhandene Phasen zusammengesetzt werden können. (Der einfachste Fall ist das Auftreten von drei Phasen gleicher Zusammensetzung.) Dann enthalten die überzähligen Phasen keine neuen Bestandteile, daher $q = 0$. Die überzähligen Phasen können aber auch Bestandteile enthalten, die in den m' Phasen nicht vorkommen. Dann kann die Zahl dieser hinzukommenden „Bestandteile des Systems“ nicht größer sein als r , da man zur Darstellung der Zusammensetzung der überzähligen Phasen höchstens die in den m' Phasen enthaltenen Bestandteile und außerdem r Gemische bestimmter Zusammensetzung braucht, welche die überzähligen Stoffe in den Mengenverhältnissen enthalten, wie sie in den überzähligen Phasen vorkommen. Die Bedingung für das Bestehen des Gleichgewichts bei wechselndem Volum lautet, wenn man in Gleichung 1 m und n statt m' und n' einführt:

$$m \leq n + r - q + 1. \quad (3)$$

Wenn man voraussetzt, daß die Zahl der „Bestandteile des Systems“ mit der Zahl der unabhängigen Bestandteile nach der Phasenregel übereinstimmt, so ist diese Bedingung nur für in- und univariante Gleichgewichte erfüllbar. Gleichung 3 ergibt unmittel-

bar, daß für $r = q$ das Gleichgewicht höchstens univariant, für $r = q + 1$ invariant ist. $r = q + 2$ usw. sind auszuschließen, weil dann $m = n + 3$ (oder mehr) herauskommen würde.

Beispiele für invariante Gleichgewichte sind fest-flüssig-Dampf bei einem Bestandteil ($r = 1$, $q = 0$) und Kryohydrat-Salzlösung-Wasserdampf. Man kann die Volumänderung durch Verdampfen von Eis ($r = 2$, $q = 1$) oder durch Schmelzen des Kryohydrats ($r = 1$, $q = 0$) bewirken.

Ein Beispiel für den Fall des univarianten Gleichgewichts ist Eis-Salzlösung-Wasserdampf. Bewirkt man die Volumänderung durch Verdampfen des Eises, so ist die Salzlösung die überzählige Phase, welche einen neuen Bestandteil enthält. Roozeboom hat diesen Fall unter den Ausnahmen aufgeführt. Er bildet aber keine Ausnahme. Wenn man die Salzlösung wegläßt, hat man nur noch einen Bestandteil und die Regel $m = n + 1$ ist erfüllt.

Erwähnt sei ferner ein schon von MEYERHOFFER¹⁾ besprochenes Beispiel, nämlich die vier festen Salze eines wasserfreien reziproken Salzpaars und Wasserdampf unter einem Druck, der zur Bildung eines Hydrats oder einer Lösung nicht ausreicht. MEYERHOFFER sagt zwar, es liege kein Gleichgewicht vor, weil sich der Druck des Wasserdampfes bei Volumvergrößerung vermindere. Da sich aber der Zustand ohne Änderung der äußeren Bedingungen nicht ändert, liegt ein Gleichgewicht vor. Die Volumänderung hat auch eine andere Wirkung, als MEYERHOFFER angibt. Man hat vier unabhängige Bestandteile (drei Salze und Wasser) und demgemäß bei fünf Phasen (vier feste Salze und Wasserdampf) ein univariantes Gleichgewicht. Denn das reziproke Salzpaar hat eine Umwandlungstemperatur, die vom Druck etwas abhängt. Verläßt man diese p - T -Kurve, so verschwindet eines der festen Salze. Vergrößert man das Volum, so tritt zwar zunächst eine Verminderung des Wasserdampfdrucks ein. Dann befinden sich aber die vier festen Salze nicht mehr im Gleichgewicht, und es tritt eine Umwandlung unter Volumvergrößerung ein. Hierdurch wird der ursprüngliche Druck wieder hergestellt, solange die Menge der vier festen Salze ausreicht. Das Volum des im Gleichgewicht befindlichen Systems kann durch Umwandlung innerhalb der vier festen Salze geändert werden. ($r = q = 1$.) Man kann in diesem und in ähnlichen Fällen die überzähligen Phasen (hier den Wasserdampf) wohl kaum mit Roozeboom als „corps étrangers“ betrachten. Denn wenn man den Druck so weit erhöht, daß Bildung von Hydraten oder Lösung möglich wird, zeigt sich, daß der Wasserdampf für das System sehr wesentlich ist. Ganz ebenso wie das besprochene System verhält sich auch das System aus den vier festen Salzen eines reziproken Salzpaars neben gesättigter Lösung ohne Dampf. Man sieht daraus, daß es entgegen der Ansicht Roozeboom's nicht wesentlich ist, ob eine Phase da ist, die alle Bestandteile enthält, oder nicht.

Die Voraussetzung, daß die Zahl der unabhängigen Bestandteile nach der Phasenregel N mit der Zahl der „Bestandteile des Systems“ n zusammenfällt, trifft nicht immer zu. Für die Ermittlung von n ist das System bei einer gegebenen Temperatur zu betrachten,

¹⁾ Die Phasenregel, Leipzig und Wien 1893, S. 69.

für die von N dagegen innerhalb eines Temperaturbereichs. Daher kann $N > n$ vorkommen. Ist $N = n + \alpha$, so geht Gleichung 3 über in $m \leq N + r - q + 1 - \alpha$. Dann ist das Vorliegen eines uni- oder invarianten Systems für die Unabhängigkeit des Gleichgewichts vom Volum nicht erforderlich.¹⁾ Ist z. B. $r = q$ (etwa beide gleich Null) und $\alpha = 1$, so kann diese Erscheinung bei einem bivarianten System eintreten. Dieser Fall liegt bei den konstant siedenden Flüssigkeitsgemischen vor, welche von ROOZEBOOM und von WK (S. 35) als völlig gleichartig mit dem System aus reinem Salmiak behandelt worden sind.

Nimmt man das bei Atmosphärendruck konstant siedende Wasser-Alkoholgemisch, so wird man zwar bei diesem Druck gleiche Zusammensetzung von Gas und Flüssigkeit und Unabhängigkeit des Gleichgewichts vom Volum beobachten, aber nicht bei irgendeinem anderen Druck. Da man nach der Phasenregel einen Temperaturbereich zu berücksichtigen hat, sind zwei unabhängige Bestandteile anzunehmen, und zwar auch für die Temperatur, bei der das Gemisch unzersetzt verdampft. Das System ist in der Tat bivariant, weil sowohl p als T geändert werden können, ohne daß eine Phase verschwindet. Sobald man das einzige p - T -Wertepaar verlassen hat, für welches bei einem System von gegebener Gesamtzusammensetzung Flüssigkeit und Dampf gleich zusammengesetzt sind, kann man bei willkürlich gewählter Temperatur durch Volumänderung bewirken, daß die Zusammensetzung der Phasen sich ändert. Diesen verschiedenen Zusammensetzungen entsprechen verschiedene Gleichgewichtsdrucke. Man hat also außerhalb des singulären p - T -Punktes p - T -Bereiche, innerhalb deren zwei Phasen koexistieren. Beim singulären p - T -Punkt liegt also ein bivariantes System vor, bei dem der Druck nicht vom Volum abhängt.²⁾ Ganz

¹⁾ Das gleiche gilt auch für die Beantwortung der Frage, ob Massenverschiebung ohne Volumänderung infolge identischer Befriedigung der Δv -Gleichung möglich ist.

²⁾ Natürlich bleibt es einem Beobachter, der, ohne über das Verhalten der Alkohol-Wassermischungen etwas zu wissen, die Verdampfung des bei Atmosphärendruck konstant siedenden Gemisches untersucht und bei Anwendung eines engen Temperaturbereichs nicht merkt, daß die Zusammensetzung der zwei Phasen verschieden wird, unbenommen, für das System einen unabhängigen Bestandteil anzunehmen. Das ist näherungsweise richtig und gerade so, wie man für das CaCO_3 -System zwei unabhängige Bestandteile annimmt, so lange man nicht findet, daß etwa CaCO_3 , CO und O_2 in verschiedenem Maß auflöst, so daß die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung dieser festen Phase tatsächlich nicht besteht.

anders verhalten sich die univarianten Systeme der Phasenregel. Da die Phasenregel sich auf das Verhalten bei wechselnden Drucken und Temperaturen bezieht, müssen wirklich univariante Systeme (einheitliche Flüssigkeit mit Dampf, System aus reinem Salmiak) eine Freiheit (d. h. eine p - T -Gleichgewichtskurve) und daher Unabhängigkeit des Dampfdrucks vom Volum innerhalb eines Temperaturbereichs, nicht bei einer singulären Temperatur aufweisen.

Mathematisch sieht die Sache so aus. Man hat zwei Gleichgewichtsbedingungen $\xi_1(p, T, x) = \xi_1'(p, T, x')$ und $\xi_2(p, T, x) = \xi_2'(p, T, x')$, wo ξ_1 und ξ_2 Potentiale der zwei Bestandteile, ' die Gasphase, x und x' die Molenbrüche des einen Bestandteils (ausgedrückt in einem willkürlich gewählten Molekelgewicht) in den beiden Phasen bedeuten. Wählt man p und T willkürlich, so werden die aus den Gleichgewichtsbedingungen folgenden Werte von x und x' in der Regel verschieden sein. Es ist aber möglich, daß für ein bestimmtes Wertepaar (T, p) $x = x'$ wird. Hierdurch ändert sich weder die Zahl der Gleichgewichtsbedingungen, noch verlieren (abweichend vom Fall der äquivalenten Mengen im NH_3 - HCl -System) die x die Eigenschaft von veränderlichen Größen. Nur die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Volum entfällt in diesem besonderen Fall. Sind A und B die Gesamtmengen der beiden Bestandteile (in Molen gerechnet) im System und sind die Gesamtmolenzahlen der Phasen M und M' , so ist $Mx + M'x' = A$, $M(1 - x) + M'(1 - x') = B$, A und B sind durch die Zusammensetzung des Systems, die x durch die Gleichgewichtsbedingungen gegeben. Es können daher im allgemeinen M und M' für gegebene p und T nur bestimmte Werte haben. In dem besonderen Fall $x = x'$ kommt in den Gleichungen nur die Summe $M + M'$ vor; die Gleichungen sind also bei beliebiger Verteilung auf die beiden Phasen erfüllbar.

Das Vorliegen eines in- oder univarianten Systems ist also in der Regel eine hinreichende Bedingung dafür, daß bei einer Volumänderung das Gleichgewicht mit ungeänderten Werten der inneren Variablen (insbesondere auch des Drucks) bestehen bleibt. Eine Ausnahme würde nur in dem seltenen Fall eintreten, daß die Werte der Dichten der Phasen so liegen, daß jede mit dem Gleichgewicht verträgliche Änderung der Mengen der Phasen ohne Volumänderung verläuft. Die von Roozeboom als Ausnahmen angeführten Fälle sind es nicht, soweit sie wirklich in- oder univariante Gleichgewichte sind. Die Unab-

hängigkeit des Gleichgewichts vom Volum kann aber auch bei Systemen mit mehr Freiheiten für singuläre Werte der inneren Veränderlichen eintreten.

Zusammenfassung.

Eine eindeutige und widerspruchsfreie Wahl der Zahl der unabhängigen Bestandteile ist nur unter Berücksichtigung der bei der Ableitung der Phasenregel gemachten Voraussetzungen möglich, wie dies in der von mir gegebenen Definition der unabhängigen Bestandteile geschehen ist. Demgemäß ist das Verhalten von Systemen gegebener Gesamtzusammensetzung innerhalb eines passend abgegrenzten Temperatur- und Druckbereichs zugrunde zu legen. Am besten geht man von der analytischen Zusammensetzung der beim Gleichgewicht möglichen Phasen aus. Hierbei tritt die Notwendigkeit auf, in demselben System bei verschiedenen Versuchsbedingungen die Zahl der unabhängigen Bestandteile verschieden zu wählen, was bezüglich der Temperatur schon von GIBBS geschehen ist. Bei einer anderen möglichen Darstellung durch eine größere Zahl von Komponenten unter Hinzufügung einschränkender Bedingungen muß zwischen Bedingungen unterschieden werden, die aus der Natur des Systems mit Notwendigkeit hervorgehen, und solchen, welche dem System willkürlich auferlegt werden. Bei den Bedingungen der ersten Art ist die Wahl einer geringeren Zahl von unabhängigen Bestandteilen und die Wahl einer größeren Zahl von Komponenten mit Nebenbedingungen sachlich identisch. Bei der Darstellung durch solche Zusatzbedingungen stößt man aber auf die Schwierigkeit, daß dieselbe Zusatzbedingung in einen Teilbereich des Systems auf die Zahl der Freiheiten von Einfluß sein kann und in einem anderen nicht. Nicht aus der Natur des Systems hervorgehende Zusatzbedingungen beeinflussen die Zahl der unabhängigen Bestandteile nicht. Die univarianten Systeme im Sinn der Phasenregel decken sich nicht mit den Systemen, welche Volumänderungen ohne Änderung des Drucks gestatten. Die letztere Erscheinung tritt fast immer bei in- und univarianten Systemen auf, kann aber auch bei Systemen mit mehr Freiheiten für singuläre Werte der inneren Veränderlichen vorkommen.

Wien, *Erstes Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. November 1926.

Adsorption von Solen und Ionen durch Niederschläge und ihr Einfluß auf die Bildung periodischer Abscheidungen.

Von A. C. CHATTERJI und N. R. DHAR.¹⁾

In früheren Untersuchungen haben wir eine Theorie entwickelt, die die Bildung von periodischen Niederschlägen in Gelen erklärt.²⁾ Der Hauptgedanke unserer Theorie besteht darin, daß periodische Niederschläge gebildet werden durch die Koagulation eines peptisierten Sols und daß die koagulierte Masse bei ihrer Bildung, sowie auch nach der Fällung das Sol desselben Stoffes aus den benachbarten Schichten adsorbiert und koaguliert.

Nach unserer Theorie würde, wenn der Niederschlag zur Adsorption und Koagulation des Sols unfähig ist, kein deutlicher Raum zwischen zwei aufeinander folgenden Ringen sein, sondern es würden sich Banden aus abwechselnden Schichten verschiedener Farben bilden.

In der Folge haben wir zahlreiche Versuche über die Adsorption verschiedener Sole durch ihre eigenen frisch hergestellten Niederschläge, die frei von allen Elektrolyten waren, ausgeführt.

Qualitative Versuche wurden zuerst gemacht mit den folgenden kolloiden Lösungen: As_2S_3 , CdS , Ag_2S , ZnS , Sb_2S_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, HgO , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, MnO_2 , PbCrO_4 und Ag_2CrO_4 . Die untersuchten Sole können in zwei Gruppen geteilt werden: a) Sole, die von ihren Niederschlägen adsorbiert werden: As_2S_3 , ZnS , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, HgO , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, PbCrO_4 und Ag_2CrO_4 . b) Sole, die von ihren Niederschlägen nicht adsorbiert werden: Ag_2S , CdS , Sb_2S_3 und MnO_2 .

Wir haben auch quantitative Versuche über die Adsorption von Solen durch ihre eigenen Niederschläge ausgeführt, und die Ergebnisse sind auf den folgenden Seiten mitgeteilt.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ *Journ. Phys. Chem.* **28** (1924), 41; *Koll. Zeitschr.* **34** (1924), 270; **37** (1925), 2, 89.

1. Adsorption von Bleichromatsol durch seinen eigenen frisch-hergestellten Niederschlag.

Ein Sol von Bleichromat wurde hergestellt durch Zusatz verdünnter Lösungen von Bleiacetat zu einer äquivalenten Menge von Kaliumchromat, das wechselnde Mengen von Agar-Agar als Stabilisator enthielt.

Bleichromat wurde ausgefällt durch Zusatz von Bleinitrat zu Kaliumchromatlösungen; es wurde sorgfältig gewaschen, bis es frei war von Elektrolyten.

Bei allen diesen Versuchen wurde der Niederschlag in Wasser suspendiert, und gleiche Volumina des Gemisches mit dem frisch hergestellten Niederschlag und Wasser wurden entnommen mit einer kalibrierten Pipette nach sorgfältigem Schütteln des Wassers, das den Niederschlag enthielt. Versuche überzeugten uns, daß die jeweilig entnommenen Mengen des Niederschlages nach diesem Verfahren praktisch konstant sind.

Tabelle 1.

Konzentration von Agar-Agar im Sol = 0,238‰.

Gewicht von Bleichromat im Liter Wasser = 70,58 g.

„ „ „ „ „ des Sols = 0,3096 g.

Verhältnis	<u>Niederschlag</u> Sol	nach Gewicht	Adsorption in ‰
	22,8		63,4
	30,4		71,0
	45,6		73,0
	60,8		74,1
	68,4		85,0
	91,2		87,0
	182,4		89,0

Tabelle 2.

Konzentration von Agar-Agar im Sol = 0,17‰.

Gewicht von Bleichromat im Liter Wasser = 70,58 g.

„ „ „ „ „ des Sols = 0,4606 g.

Verhältnis	<u>Niederschlag</u> Sol	nach Gewicht	Adsorption in ‰
	20,4		In allen Fällen vollständige Adsorption
	40,8		
	50,6		
	61,3		
	76,2		
	111,2		
	153,2		
	229,8		
	306,4		

Es wurden auch Versuche ausgeführt mit kleineren Konzentrationen von Agar-Agar im Sol, und in allen Fällen beobachteten wir vollständige Adsorption des Bleichromatsols durch frisch gefälltes Bleichromat.

Aus den Ergebnissen erkennt man, daß frisch hergestelltes Bleichromat merklich das Sol desselben Stoffes adsorbiert. Weiterhin ist wichtig, daß die Adsorption des Sols durch Bleichromat um so größer ist, je geringere Mengen Agar-Agar im Sol vorhanden sind. In Gegenwart von kleinen Mengen des Agars ist das Sol weniger stabil und daher ist es wahrscheinlich, daß es reichlich adsorbiert und gefällt wird durch das frisch hergestellte Bleichromat.

2. Adsorption von Silberchromat-Sol durch frischgefälltes Silberchromat.

Ein Sol von Silberchromat wurde hergestellt durch Zusatz einer verdünnten Silbernitratlösung zu einer äquivalenten Menge Kaliumchromat; die Gelatine enthielt. Frischgefälltes Silberchromat wurde erhalten aus Silbernitrat und Kaliumchromat; der Niederschlag wurde sorgfältig ausgewaschen.

Tabelle 3.

Konzentration der Gelatine im Sol = 1,82%.

Gewicht von Ag_2CrO_4 im Liter Wasser = 28,42 g.

„ „ Ag_2CrO_4 „ „ des Sols = 0,7800 g.

Verhältnis	$\frac{\text{Niederschlag}}{\text{Sol}}$	nach Gewicht	Adsorption in %
	2,92		15,3
	5,84		25,0
	8,76		31,7
	14,53		33,7

Tabelle 4.

Konzentration der Gelatine im Sol = 0,25%.

Gewicht von Ag_2CrO_4 im Liter Wasser = 146,80 g.

„ „ Ag_2CrO_4 „ „ des Sols = 0,5640 g.

Verhältnis	$\frac{\text{Niederschlag}}{\text{Sol}}$	nach Gewicht	Adsorption in %
	26		32,3
	52		43,1
	78		56,1
	104		66,5
	156		73,6
	208		81,7
	312		90,6

Es wurden auch Versuche ausgeführt mit anderen Konzentrationen der Gelatine im Sol und man beobachtete allgemein, daß

die prozentische Adsorption um so größer war, je geringer die Konzentration der Gelatine im Sol. Die Erklärung hierfür ist wahrscheinlich dieselbe wie beim Bleichromat. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß frisch gefälltes Silberchromat ein durch Gelatine peptisiertes Silberchromat-Sol adsorbieren und fällen kann. Wenngleich in diesem Fall das Adsorptionsvermögen merklich geringer ist als beim Bleichromat für dessen eigenes Sol, so steigt doch die Adsorption mit Zunahme der Menge des Adsorbens, und sie wird etwa 90%, wenn die Menge des Adsorbens 312mal so groß ist, wie die des angewandten Sols.

3. Adsorption von Ferrihydroxydsol durch frischgefälltes Ferrihydroxyd.

Ferrihydroxydsol wurde hergestellt durch langsamen Zusatz von Natriumhydroxyd zu einer kalten, ziemlich konzentrierten Ferri-chloridlösung. Der zuerst auftretende Niederschlag löste sich beim Schütteln wieder auf. Das Sol wurde eine Woche dialysiert, bis es frei von Chlorionen war.

Eisenhydroxyd wurde gefällt durch Einwirkung von Ammoniak auf heiße Eisenchloridlösung. Der erhaltene gelatinöse Niederschlag wurde mit siedendem Wasser gewaschen, bis er frei von Chlorionen war. In jedem Falle betrug das Gesamtvolumen 100 cm³.

Tabelle 5.

Gewicht von Fe ₂ O ₃ im Liter Wasser = 3,665 g.	
,, „ Fe ₂ O ₃ „ „ des Sols = 10,645 g.	
Verhältnis von	Niederschlag
	Sol
nach Gewicht	Adsorption in %
1,033	49,4
2,300	100
3,249	100

Tabelle 6.

Gewicht von Fe_2O_3 im Liter Wasser = 4,280 g.	
,, „ Fe_2O_3 „ „ des Sols = 7,880 g.	
Verhältnis von	$\frac{\text{Niederschlag}}{\text{Sol}}$ nach Gewicht
	Adsorption in %
0,4313	24,4
1,725	31,2
2,588	54,8
3,019	100
3,450	100
3.882	100
	} Vollständige Adsorption

Aus den Ergebnissen der letzten Tabellen sieht man, daß frisch-gefälltes Ferrihydroxyd ein sehr gutes Adsorptions- und Koagulations-

mittel für sein eigenes Sol ist. Wenn die Menge des frischgefällten Ferrihydroxydes 3mal so groß ist wie die des Sols, so findet praktisch völlige Adsorption des Sols statt.

4. Adsorption von Arsentrisulfid-Sol durch frischgefälltes Arsentrisulfid.

Das Sol wurde hergestellt nach dem Verfahren von BURTON und MAC INNES¹⁾; den Niederschlag von Arsentrisulfid erhielten wir durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung vom Arsentrioxyd. Der Niederschlag wurde sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, bis er frei war von Chlorionen.

Tabelle 7.

Gewicht von As_2S_3 im Liter Wasser = 11,712 g.	
,, „ As_2S_3 „ „ des Sols = 6,000 g.	
Verhältnis von $\frac{\text{Niederschlag}}{\text{Sol}}$ nach Gewicht	Adsorption in %
0,975	2,6
1,950	16,00
2,925	19,70

Diese Versuche beweisen, daß frischgefälltes Arsentrisulfid sein eigenes Sol adsorbieren kann.

5. Versuche über die Adsorption von Cadmiumsulfid-Sol durch gefälltes Cadmiumsulfid.

Cadmiumsulfid wurde gefällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von Cadmiumsulfat und dann sorgfältig gewaschen. Die Hälfte des gutgewaschenen Niederschlages verwandelte man in ein Sol, indem man durch eine Aufschwemmung von Cadmiumsulfid Schwefelwasserstoff leitete, dessen Überschuß man durch einen schnellen Wasserstoffstrom entfernte. Das Sol wurde dann zwei Tage dialysiert.

Die zweite Hälfte des gewaschenen Niederschlages wurde als Adsorbens für das Sol benutzt.

Tabelle 8.

Gewicht von CdSO_4 im Liter Wasser, das gefälltes CdS enthält = 19,94 g.	
,, „ CdSO_4 „ „ des CdS-Sols = 3,808 g.	
Verhältnis von $\frac{\text{Niederschlag}}{\text{Sol}}$ nach Gewicht	Konzentrationszunahme des Sols in %
0,52	17,3
0,69	14,60
1,04	26,3

¹⁾ Journ. Phys. Chem. 25 (1921), 518.

Bei den folgenden Versuchen war das Cadmiumsulfid-Sol nicht dialysiert und nicht von Schwefelwasserstoff befreit. Man erhielt die folgenden Ergebnisse:

Tabelle 9.

Gewicht von CdSO_4 im Liter Wasser, das den CdS-Niederschlag enthält = 19,94 g.

Gewicht von CdSO_4 im Liter des CdS-Sols (nicht dialysiert) = 0,62 g.

Verhältnis von	Niederschlag Sol	nach Gewicht	Konzentrationszunahme des Sols in %
	16,06		7,1
	21,41		38,2
	32,13		40,7
	42,82		108,2
	64,25		221,3

Die mitgeteilten Zahlen zeigen, daß frischgefälltes Cadmiumsulfid sein eigenes Sol nicht zu adsorbieren vermag. Andererseits besteht eine gewisse Neigung des frischhergestellten Niederschlages von Cadmiumsulfid, in den Kolloidzustand überzugehen, wenn es mit einem Sol von Cadmiumsulfid behandelt wird. Dies ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Schwefelwasserstoff ein großes Peptisationsvermögen für Cadmiumsulfid besitzt. Die Ergebnisse in Tabelle 9 zeigen, daß beim Schütteln des frischgefällten Cadmiumsulfidniederschlages mit seinem schwefelwasserstoffhaltigen Sol große Mengen des Niederschlages in den Kolloidzustand übergehen.

6. Versuche über die Adsorption von Antimontrisulfid-Sol durch frischgefälltes Antimontrisulfid.

Das Sol von Antimontrisulfid wurde hergestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine verdünnte Lösung von Kalium-Antimonyltartrat. Durch einen schnellen Strom von Wasserstoff wurde der Schwefelwasserstoff entfernt. Das Sol wurde nicht dialysiert, da es hierdurch außerordentlich instabil würde.

Tabelle 10.

Gewicht von Sb_2S_3 im Liter Wasser = 9,116 g.

In „ „ „ Sb_2S_3 „ „ des Sols = 0,5348 g.

In jedem Falle betrug das Volumen 100 cm³.

Verhältnis von	Niederschlag Sol	nach Gewicht	Konzentrationszunahme des Sols in %
	13,6		23,63
	22,7		37,50
	25,6		58,80
	28,4		63,80
	82,3		113,0

Antimontrisulfid fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von Antimontrioxyd. Der Niederschlag wurde sorgfältig mit heißem Wasser gewaschen, um die Elektrolyte zu entfernen. Das Antimon bestimmte man jodometrisch.

Zahlreiche Versuche wurden ausgeführt mit Antimontrisulfidsolen verschiedener Konzentration mit demselben Gewicht des Adsorbens. Auch dessen Gewicht (festes Antimontrisulfid) wurde verändert. Man beobachtete, daß bei konstantem Gewicht des Adsorbens eine Zunahme der Konzentration des Sols zu einer Abnahme des prozentischen Zuwachses der Konzentration des Sols führte. Wenn man das Verhältnis $\frac{\text{Niederschlag}}{\text{Sol}}$ nach Gewicht konstant hält, dabei aber die Volumina des Sols und des den Niederschlag enthaltenden Wassers verändert, so erhält man denselben prozentigen Zuwachs der Konzentration des Sols.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß hier anstatt einer Adsorption tatsächlich eine Zunahme der Konzentration des Sols stattfindet, wenn es mit einem frisch hergestellten Niederschlag von Antimontrisulfid geschüttelt wird. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die freien Tartrationen, die im Sol von Antimontrisulfid vorhanden sind, einen ausgesprochen peptisierenden Einfluß auf das frischgefällte Antimonsulfid ausüben, wenn es mit einem nichtdialysierten Sol von Antimontrisulfid geschüttelt wird.

7. Versuche über die Adsorption von Mangandioxyd-Sol durch frischgefälltes hydratisches Mangandioxyd.

Das Sol von Mangandioxyd wurde hergestellt durch Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Wasserstoffperoxyd. Es wurde eine Woche lang dialysiert, war frei von Alkali, enthielt aber Spuren von Kaliumpermanganat.

Hydratisches Mangandioxyd wurde hergestellt nach dem Verfahren von SARKAR und DHAR.¹⁾

Tabelle 11.

Gewicht von MnO ₂ im Liter Wasser = 42,44 g.		
„ „ MnO ₂ „ „ des Sols = 0,289 g.		
Verhältnis von	$\frac{\text{Niederschlag}}{\text{Sol}}$ nach Gewicht	Konzentrationszunahme des Sols in %
	19,34	2,10
	29,00	2,20
	38,68	2,40
	58,04	2,30

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 135.

Andere Versuche über die Adsorption eines Sols von Mangandioxyd durch frischgefälltes Mangandioxydhydrat lieferten ganz ähnliche Ergebnisse, die entscheidend beweisen, daß das gefällte Mangandioxydhydrat sein eigenes Sol nicht adsorbieren kann; vielmehr besteht eine geringe Neigung des Niederschlages, beim Schütteln mit seinem eigenen Sol in den Kolloidzustand überzugehen. Dies ist sehr wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die geringen Mengen von Permanganationen, die in dem Sol vorhanden sind, von dem Niederschlag adsorbiert werden, der dadurch in ein negativ geladenes Sol von Mangandioxyd übergeht. Wir haben in unserem Laboratorium bewiesen, daß Permanganationen die Stabilität eines Sols von Mangandioxyd merklich erhöhen.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen, daß die Sole von Silberchromat, Bleichromat, Ferrihydroxyd, Arsentrisulfid durch die Niederschläge derselben Stoffe adsorbiert werden, und wir haben bewiesen, daß dieselben Substanzen LIESEGANG'sche Ringe der ersten Art liefern, bei denen zwei konzentrische Ringe durch einen klaren Zwischenraum getrennt sind.

Andererseits können die Sole von Cadmiumsulfid, Antimon-sulfid, Mangandioxyd usw. nicht durch die entsprechenden Niederschläge adsorbiert werden, und wir haben gleichfalls gezeigt, daß diese Stoffe periodische Niederschläge der zweiten Art liefern, bei denen kein klarer Zwischenraum zwischen zwei Ringen besteht, weil die Sole von den entsprechenden Niederschlägen nicht adsorbiert werden. Bei dieser Art erhalten wir Liesegangringe, die aus abwechselnden Lagen von koagulierter Masse und ihrem Sol bestehen, die gewöhnlich verschiedene Farben zeigen.

Diese quantitativen Ergebnisse über die Adsorption von Solen durch ihre eigenen Niederschläge haben unsere allgemeine Theorie der Bildung periodischer Niederschläge stark gestützt.

Wir haben auch quantitative Versuche ausgeführt, um die Gültigkeit der Theorie von BRADFORD¹⁾ zu prüfen, welche die Bildung periodischer Niederschläge erklärt. Wir haben Versuche ausgeführt um festzustellen, ob Silberionen oder Chromationen merklich von Silberchromat bei seiner Bildung adsorbiert werden.

8. Adsorption von Silberionen durch Silberchromat bei seiner Entstehung.

Gemessene Volumina von Silbernitrat- und Kaliumchromatlösungen wurden gemischt, und das Gesamtvolumen in jedem Fall

¹⁾ *Biochem. Journ.* 10 (1916), 169; 11 (1917), 157; 14 (1920), 29.

auf 100 cm³ gebracht durch Zusatz von Wasser, bevor das Silbernitrat mit dem Kaliumchromat gemischt wurde. Man erhielt die folgenden Ergebnisse.

Tabelle 12.
Gewicht von Ag₂CrO₄ bei jedem Versuch = 1,0362 g.

n/4-AgNO ₃	Wasser	n/4-K ₂ CrO ₄	Verhältnis von Niederschlag von AgCrO ₄	Adsorption der Silber- ionen in %
			Ag ⁺ -Ionen	
26 cm ³	49 cm ³	25 cm ³	37,44	2,9
27	48	25	18,72	2,6
28	47	25	12,48	2,0
29	46	25	9,31	1,7
30	45	25	7,49	1,6
31	44	25	6,24	1,3
32	43	25	5,49	1,3
33	42	25	4,68	1,2

Tabelle 13.
Gewicht von Ag₂CrO₄ bei den ersten beiden Versuchen = 0,8288 g.

n-AgNO ₃	Wasser	n-K ₂ CrO ₄	Verhältnis von Niederschlag von Ag ₂ CrO ₄	Adsorption der Silber- ionen in %
			Ag ⁺ -Ionen	
6,5 cm ³	88,5 cm ³	5 cm ³	5,12	1,10
6,0	89,0	5	7,69	2,50
11,5	78,5	10	10,27	1,40
11,0	79,0	10	15,4	3,10
10,5	79,5	10	30,8	3,80

9. Adsorption von Chromationen durch Silberchromat während seiner Entstehung.

Ganz ähnliche Versuche wurden ausgeführt über die Adsorption von Chromationen durch Silberchromat, wobei man die folgenden Ergebnisse erhielt.

Tabelle 14.
Gewicht von Ag₂CrO₄ bei jedem Versuch = 1,0362 g.

n/4-K ₂ CrO ₄	Wasser	n/4-AgNO ₃	Verhältnis von Niederschlag von Ag ₂ CrO ₄	Adsorption v. Chromat- ionen in %
			Chromationen	
26 cm ³	49 cm ³	25 cm ³	71,5	Keine merkliche Adsorption
27	48	25	35,75	
28	47	25	23,8	
30	45	25	14,4	
32	43	25	10,2	

Es sind auch zahlreiche Versuche darüber gemacht worden, um festzustellen, ob Chromationen in merklichem Umfange von Blei-

chromat bei seiner Bildung adsorbiert werden können. Gemessene Volumina einer Bleiacetatlösung von bekanntem Gehalt wurden einer Kaliumchromatlösung zugesetzt, die mehr von diesem Salz enthielt, als dem Bleiacetat äquivalent war. Man erhielt also den Niederschlag von Bleichromat in Gegenwart verschiedener Konzentrationen von Kaliumchromat. Nach der Bildung des Niederschlages wurde die obenstehende Flüssigkeit filtriert und die Menge des unveränderten Chromates maßanalytisch durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und Ferroammoniumsulfat bestimmt, indem man den Überschuß des Eisensalzes durch Permanganatlösung ermittelte. Merkwürdigerweise beobachtete man, daß praktisch in allen Fällen die Ergebnisse keine Abnahme in der Konzentration des Kaliumchromates lieferten, sondern vielmehr eine merkliche Zunahme. Dies deutet darauf hin, daß eine Adsorption von Chromation oder Kaliumchromat durch Bleichromat bei seiner Fällung nicht stattfindet, daß vielmehr das Bleichromat gelöst oder in kolloider Lösung vorhanden ist.

Demnach zeigen unsere Versuche entscheidend, daß keine merkliche Adsorption von Chromationen durch Bleichromat bei dessen Fällung platzgreift.

Die mitgeteilten Versuchsergebnisse lassen erkennen, daß nur sehr geringe Mengen von Silberion durch Silberchromat bei seiner Bildung adsorbiert werden und daß die Adsorption von Chromationen durch Silberchromat unmerklich ist.

Wie haben auch nachgewiesen, daß Bleichromat keine Chromationen adsorbiert. Demnach zeigen unsere Untersuchungen endgültig, daß ein unmittelbarer experimenteller Beweis zugunsten der Theorie von BRADFORD nicht besteht. Andererseits konnten wir durch unsere Versuche über die Adsorption den Nachweis liefern, daß Stoffe wie Silberchromat, Bleichromat und Ferrihydroxyd, die Liesegangringe erster Art liefern, in weitem Umfange ihre eigenen Sole zu adsorbieren vermögen. Demnach kommen wir zu dem Ergebnis, daß unsere eigene Theorie der periodischen Fällung auf festeren Füßen steht, als die Theorie von BRADFORD.

Zusammenfassung und Folgerungen.

1. Quantitative Versuche über die Adsorption zeigen, daß Sole von Silberchromat, Bleichromat und Ferrihydroxyd merklich von den entsprechenden frischgefällten Niederschlägen adsorbiert werden.

Ein Sol von Arsentrisulfid wird gleichfalls merklich von seinem frisch-gefällten Niederschlag adsorbiert.

2. Sole von Cadmiumsulfid, Antimonsulfid und Mangandioxyd werden nicht adsorbiert und koaguliert durch die entsprechenden Niederschläge. Dagegen besitzen diese eine Neigung, in den Kolloidzustand überzugehen, wenn sie mit ihren Solen geschüttelt werden.

3. Liesegangringe, bei denen zwei aufeinanderfolgende Ringe durch einen klaren Raum getrennt sind, werden erhalten mit Stoffen, die ihre eigenen Sole adsorbieren und fällen können (z. B. Silberchromat, Bleichromat, Ferrihydroxyd usw.). Stoffe, die ihre eigenen Sole nicht adsorbieren, bilden periodische Niederschläge, die nicht durch klare Zwischenräume getrennt werden, sondern aus abwechselnden Schichten von koagulierter Masse und ihrem Sol bestehen, welche verschiedene Farben zeigen (z. B. Mangandioxyd, Cadmiumsulfid, Antimontrisulfid, Quecksilberjodid usw.).

4. Versuche ließen nur eine geringe Adsorption von Silberionen durch Silberchromat bei dessen Bildung erkennen; während Chromationen überhaupt nicht adsorbiert zu werden scheinen durch Silberchromat oder Bleichromat bei deren Bildung.

Allahabad, *University of Allahabad, Chemisches Laboratorium.*
Lucknow, *Universität, Chemisches Laboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1926.

Zur Kenntnis der Borfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze.

VON ERNST WILKE-DÖRFURT UND GÜNTHER BALZ.

Im folgenden berichten wir zusammenfassend über eine im Herbst 1923 begonnene Untersuchung, von deren ersten Ergebnissen der eine von uns (W.-D.) auf der 37. Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Rostock 1924 bereits Mitteilung gemacht hat.¹⁾

1. Metallsalze der Borfluorwasserstoffsäure.

Für das Borfluornatrium NaBF_4 konnte man nach den Untersuchungen von R. ABEGG, C. J. J. FOX und W. HERZ²⁾ im Zweifel sein, ob es tatsächlich, entsprechend der Angabe BERZELIUS'³⁾, wasserfrei kristallisiert, und außerdem schien es wünschenswert, über seine Hygroskopizität und Luftbeständigkeit, sowie über das Verhalten seiner wäßrigen Lösungen mehr zu ermitteln, als aus dem Schrifttum zu ersehen ist. Es ist uns gelungen, dieses Salz in zentimetergroßen, wasserklaren, rhombischen Kristallen zu züchten. Dazu haben wir reinstes Natriumcarbonat mit reinster wäßriger, etwa 35%iger HBF_4 ⁴⁾ neutralisiert. Beim Arbeiten in Platingerätschaften und Fernhalten jeglichen Staubes ließen sich, nach dem Umkristallisieren eines Erstprodukts aus heißem Wasser, durch langsame Abkühlung der heißen wäßrigen Lösung große Einzelkristalle erhalten. Die Analyse wurde durch Wägung des Natriums als Sulfat nach dem Abbrauchen der Probe mit konz. Schwefelsäure ausgeführt.

Analyse.

Angewandt 0,4466 g; gef. 0,2854 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 20,7\%$ Na
„ 0,3033 g; „ 0,1937 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 20,7\%$ Na
Berechnet für NaBF_4 : 20,93% Na.

Es zeigt sich also, daß das Salz in der Tat wasserfrei ist. In solcher Reinheit hergestellt, ist es vollkommen luftbeständig und ätzt

¹⁾ Z. angew. Chem. 37 (1924), 392, 712; Chem.-Ztg. 1924, 426.

²⁾ Z. anorg. Chem. 35 (1903), 129.

³⁾ Lehrb. 5. Aufl. III (1845), 218.

⁴⁾ Bereitet nach BERZELIUS aus reinst. krist. Borsäure und sorgfältig von H_2SiF_6 befreiter HF von 0,46 g HF/cm³.

Glas nicht. In der frisch bereiteten wäßrigen Lösung finden sich nur die Ionen Na^+ und BF_4^- und keine Spur von Fluorionen: selbst Lanthanacetatlösung¹⁾ ruft nicht die geringste Fällung hervor. Über die beim längeren Stehen oder beim Erhitzen eintretende Hydrolyse von Borfluoridlösungen siehe im 6. Abschnitt dieser Arbeit.

Thalliumborfluorid TlBF_4 .

Alkaliähnlich ist auch das Thallium in seinem Borfluorid. Denn dies kristallisiert wie das Natriumsalz wasserfrei und ist ihm in Kristallform und Löslichkeit ähnlich. Aus Thallocarbonat und freier HBF_4 ist es in entsprechender Weise leicht zu erhalten. Kleine tafelförmige, doppelbrechende, etwas hygroskopische Krystalle. Die anfangs farblosen Kristalle zeigen nach einiger Zeit unter dem Einfluß des Lichts eine leichte oberflächliche Bräunung. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. In die Bunsenflamme gebracht, zeigt es zuerst die grüne Färbung des Bors, dann die des Thalliums. Die Lösung gibt die Reaktionen des Tl^+ und des BF_4^- . Zur Analyse wurde eine Probe in Wasser gelöst und das Tl mit NaJ als TlJ gefällt. Dies wurde in einem Neubauertiegel gesammelt, mit Wasser und danach mit Alkohol gewaschen, bei 110° getrocknet und gewogen.

Analyse.

Angewandt 0,5174 g; gef. 0,5885 g TlJ = 0,3628 g Tl = 70,5%.

Berechnet für TlBF_4 : 70,1%.

Calciumborfluorid-Dihydrat $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Zur Gewinnung des Calciumsalzes verfahren wir so, daß wir in etwa 40%ige, reine, SiF_6^{2-} -freie HBF_4 in einer Platinschale allmählich reines Ca -Carbonat bei Zimmertemperatur eintragen bis zum Auftreten einer schwachen Trübung. Nach einigen Stunden wurde von dem ausgeschiedenen Fluorcalcium mit Hilfe eines paraffinierten Glastrichters filtriert. Das vollständig klare Filtrat wurde in einer Pt-Schale aufgefangen und im Vakuumexsiccator bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure konzentriert. Die stark eingedungte Lösung wurde von ausgeschiedener Borsäure abfiltriert und das klare Filtrat über Phosphorpentoxyd im Vakuum zur Kristallisation gebracht. Nach dem Absaugen wurden die Kristalle über Schwefelsäure getrocknet. Eigenschaften: Tafelige, farblose, doppelbrechende, sehr hygroskopische Krystalle, sehr leicht löslich

¹⁾ R. J. MEYER, *Z. angew. Chem.* **37** (1924), 390.

in Wasser. Die Bunsenflamme wird durch das Salz grün gefärbt, nach dem Befeuchten mit Salzsäure ziegelrot. Die vollständig klare Lösung des Salzes in Wasser gibt alle Reaktionen auf Ca^+ und BF_4^- ; beim Erwärmen trübt sie sich in kurzer Zeit unter Abscheidung von Calciumfluorid.

Analyse.

Angewandt 0,1920 g; gef. 0,1097 g $\text{CaSO}_4 = 16,8\%$ Ca

„ 0,3399 g; „ 0,1868 g $\text{CaSO}_4 = 16,2\%$ Ca

Berechnet für $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 16,56%.

H. FUNK und F. BINDER¹⁾ haben, ohne zu wissen, daß unser Arbeitsgebiet über die Borfluorwasserstoffsäure bereits 1924 (l. c.) abgegrenzt wurde, kürzlich eine Untersuchung veröffentlicht „Zur Kenntnis der Salze der Borfluorwasserstoffsäure“, in der sie unter anderen Arbeitsbedingungen zu einem Calciumborfluorid-Pentahydrat gelangen. In der Beschreibung dieses Salzes bestätigen sie die auch von uns gefundene Tatsache, daß die älteren Angaben, auch die von BERZELIUS, über den Stoff irrtümlich sind. Wir glauben, die besonderen Gründe dafür durch unsere Untersuchung aufgefunden zu haben. Zwei Ursachen nämlich verschleierten hier die Einsicht. Die eine liegt zweifellos in folgendem: Vielfach findet man in der älteren Literatur Derivate der Borfluorwasserstoffsäure als gelatinöse Niederschläge beschrieben. Sie sind indes meist nur scheinbar amorph und haben zu Unrecht durch ihr Aussehen von der Weiterbearbeitung abgeschreckt. In Wirklichkeit handelt es sich meist um gut kristallisierte Stoffe, deren Struktur nur im wäßrigen Medium nicht erkannt werden kann, weil ihr Brechungsexponent ganz nahe dem des Wassers liegt. Es ist dies eine Eigentümlichkeit, die viele stark fluorhaltige Verbindungen zeigen.

Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man je eine Messerspitze feinst pulverisierten Kryoliths oder Kaliumborfluorids einmal im Reagenrohr mit Wasser, das andere Mal mit Toluol durchschüttelt und absitzen läßt. In der Toluolaufschlammung setzt sich das Material in sichtlich kristalliner Form zu Boden, während im wäßrigen Medium aus der Trübe sich ein scheinbar gelatinöser Bodensatz abscheidet. Schon die Aufschlammungen selber zeigen das Phänomen deutlich. Besonders auffallend fanden wir die Erscheinung bei den eingangs erwähnten Kristallisationsversuchen mit Natriumborfluorid: selbst eine recht reichliche Kristallisation des Salzes am Boden der Schale konnte in der Mutterlauge nur schwer

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 327.

erkannt werden. Auf die Wirkung dieser Erscheinung bei gefärbten Fluorverbindungen kommen wir weiter unten zurück.

Eine weitere Ursache für die Unzuverlässigkeit der bisherigen Angaben über einige Borfluoride ist dann nach unserem Befund die am meisten hervorstechende Eigenschaft des BF_4 -Ions: seine Hydrolysierbarkeit. Sie fanden wir für alle präparativen und analytischen Arbeiten auf diesem Gebiet so ausschlaggebend, daß wir bei der Herstellung unserer Borfluoride jede Erwärmung ihrer wäßrigen Lösungen vermieden und, wie beschrieben, die Kristallisationen über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur herbeiführten, im Gegensatz zu H. FUNK und F. BINDER, die ihre Borfluoridlösungen auf dem Wasserbad bei $70-80^\circ$ bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt haben. Im 6. Abschnitt dieser Arbeit behandeln wir die Hydrolyse des Borfluoridions besonders.

2. Aquosalze der Borfluorwasserstoffsäure.

Während wir beim Calciumborfluorid-Dihydrat uns der für kristallwasserhaltige Salze üblichen Schreibweise bedienen, möchten wir das bei den Hydraten der im folgenden beschriebenen Salze nicht tun. Wir glauben vielmehr, sie als Aquoverbindungen im Sinne WERNER's auffassen zu sollen. Wir sind bei ihnen auf die Koordinationszahlen 4 und 6 hauptsächlich, mit starker Bevorzugung der Zahl 6 gestoßen und fanden nur beim Silber die Koordinationszahl 1, und auch der Umstand dieser vereinzelt Ausnahmen beim Silber, das ja ganz allgemein die niedrigen Koordinationszahlen bevorzugt, hat uns in unserer Auffassung bestärkt.

Strontiumtetraaquoborfluorid $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_2$.

Ein Salz dieser Zusammensetzung isolierten wir in entsprechender Weise. Während FUNK und BINDER das Salz als „schlecht ausgebildete Kristalle, scheinbar Prismen“ beschreiben, fanden wir bei unserer etwas behutsameren Bereitungsweise kleine tafelige, doppelbrechende, farblose Kristalle. Über Chlorcalcium verwittern sie. Flammenfärbung erst grün, dann rot. Die Zusammensetzung kontrollierten wir durch Fällung und Wägung des Strontiums als Sulfat nach dem Abrauchen der Probe mit konz. Schwefelsäure.

Analyse.

Angewandt 0,5903 g; gef. 0,3224 g $\text{SrSO}_4 = 0,1538$ g $\text{Sr} = 26,1\%$

Berechnet für $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{BF}_4)_2$: 26,3%

Magnesiumhexaquoborfluorid $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$.

Unsere Darstellungsmethode, die derjenigen des Ca- und des Mg-Salzes entsprach, führte uns zu einem Hexaquosalz, bzw. Hexahydrat. FUNK und BINDER stoßen l. c. auf ein Heptahydrat. In seinen Eigenschaften stimmt das von uns gewonnene Salz mit den Angaben der Literatur über Magnesiumborfluorid überein, und durch die Ergebnisse unserer Analyse, die durch Abbrauchen mit Schwefelsäure und Wägung des Magnesiums als Pyrophosphat geschah, halten wir die Zusammensetzung unseres Salzes als Hexahydrat, bzw. Hexaquoverbindung, für sichergestellt.

Analyse.

Angewandt 0,4054 g; gef. 0,1504 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0328$ g Mg = 8,1%
 „ 0,4302 g; „ 0,1545 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0337$ g Mg = 7,8%
 Berechnet für $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$: 7,9%

Silberaquoborfluorid $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})\text{BF}_4$.

Aus Silbernitratlösung wurde unter Ausschluß von Tageslicht mit Natriumcarbonatlösung reines Silbercarbonat gefällt. Nach völligem Auswaschen wurde dies in Borfluorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung in der früher angegebenen Weise konzentriert. Über konz. Schwefelsäure ließ sich keine Kristallisation erreichen, und über Phosphorpentoxyd erst bei Anwendung einer Kältemischung. Eigenschaften: sehr hygroskopische, farblose Blättchen, sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol und Alkohol-Äther. Das Salz ist lichtempfindlich. Die wäßrige Lösung gibt die Reaktionen auf Ag^+ und BF_4^- . Zur Analyse wurde das über P_2O_5 getrocknete Salz in Wasser gelöst und das Silber mit Salzsäure gefällt und gewogen.

Analyse.

Angewandt 0,4728 g; gef. 0,3149 g $\text{AgCl} = 0,2373$ g Ag = 50,8%
 Berechnet für $\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})\text{BF}_4$: 50,9%

Bei Versuchen zur Darstellung eines Quecksilber(2)borfluorids hatten wir ähnliche Schwierigkeiten, wie sie FUNK und BINDER begegnet sind, und auch uns ist es nicht gelungen, ein Mercuriborfluorid zur Analyse zu bringen. Das von uns benutzte, jede Erwärmung vermeidende Verfahren der Darstellung aus gelbem Quecksilberoxyd und Borfluorwasserstoffsäure und nachfolgendes Einengen ließ uns farblose, in Wasser leicht lösliche Kristallnadeln erhalten. In seiner wäßrigen Lösung zeigt das Salz die Ionen Hg^{2+} und BF_4^- . Die Kristalle verwandeln sich oberflächlich in gelbes Oxyfluorid. Dieser Umstand und die Tatsache, daß es äußerst hygroskopisch

ist (über Chlorcalcium im Exsiccator zerfließt es) vereitelten bisher unsere Versuche, die Zusammensetzung des Salzes zu ermitteln.

Als Hexaquosalze haben sich auch erwiesen ein Blei- und ein Kupferborfluorid, die bereits BERZELIUS bereitet hatte ohne Angaben über ihre Zusammensetzung und ihren Wassergehalt zu machen. Die Analysen der in einfacher Weise zu gewinnenden Salze wurden von uns so durchgeführt, daß nach dem Abrauchen der Proben mit Schwefelsäure das Blei als Sulfat gewogen und das Kupfer aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch abgeschieden wurde.

Blei(2)hexaquoborfluorid $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$.

Analyse.

Angewandt 0,5052 g; gef. 0,3138 g $\text{PbSO}_4 = 0,2144$ g $\text{Pb} = 42,5\%$

Berechnet für $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$: 42,4%

Kupfer(2)hexaquoborfluorid $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$.

Analyse.

Angewandt 0,3889 g; gef. 0,0713 g $\text{Cu} = 18,3\%$

„ 0,4512 g; „ 0,0834 g $\text{Cu} = 18,5\%$

Berechnet für $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$: 18,4%

Gleichfalls 6 Moleküle Wasser sind gebunden in dem von uns bereiteten

Mangan(2)hexaquoborfluorid $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$.

Wir erhielten es, als wir aus MnCl_2 -Lösung mit Ammoncarbonat gefälltes, rein ausgewaschenes Manganocarbonat in HBF_4 lösten und die filtrierte Lösung in beschriebener Weise einengten, in Form hygroskopischer, fast farbloser Kristallnadeln, doppelbrechend, die in Wasser leicht, in Alkohol und Alkohol-Äthergemisch weniger löslich sind. Die Lösung gibt nur die Reaktionen von Mn^{++} und BF_4^- . Zur Analyse wurde eine Probe mit Schwefelsäure abgeraucht und das Sulfat gewogen, in einer anderen wurde, nach dem Abrauchen und Lösen des Rückstands in Wasser, das Mangan mit Bromwasser-Ammoniak gefällt und als Mn_3O_4 gewogen.

Analyse.

Angewandt 0,2063 g; gef. 0,0953 g $\text{MnSO}_4 = 16,8\%$ Mn

„ 0,5962 g; „ 0,1394 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 16,8\%$ Mn

Berechnet für $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$: 16,3%

Cadmiumhexaquoborfluorid $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, mit 29,2, 29,4% Cd (Ber.: 28,5%), Eisen(2)hexaquoborfluorid, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, mit 16,6% Fe (Ber.: 16,5), Nickel(2)hexaquoborfluorid $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, mit 17,3% Ni (Ber.: 17,2) und

Kobalt(2)hexaquoborfluorid $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$, mit 17,4% Co (Ber.: 17,3) haben wir ebenfalls dargestellt. Da FUNK und BINDER l. c. diese Salze inzwischen als Cd-, Fe-, Ni- und Co-Borfluorid-hexahydrate beschrieben haben, so brauchen wir dem nur hinzuzufügen, daß die Kristalle dieser Stoffe doppelbrechend und in Alkohol-Äthergemischen weniger löslich als in Wasser sind, und daß aus ihren wäßrigen Lösungen mit Ammoniak die höchst charakteristischen, den Hexaquoverbindungen entsprechenden Hexammine entstehen. Im Falle des Cadmiums und des Nickels bilden sich diese Ammine sehr leicht, nämlich schon beim Zusammenbringen irgendeines wasserlöslichen Borfluorids mit ammoniakalischer Cd- oder Ni-Salzlösung. Ihre Beschreibung folgt weiter unten.

Versuche zur Darstellung der Borfluoride von Fe (3), Cr (3), Zr, Th, UO_2 , Sn, Sb, Bi und Pb (4) hatten keinen Erfolg.

3. Komplexsalze der Borfluorwasserstoffsäure.

Die in den beiden vorigen Abschnitten beschriebenen Salze der HBF_4 eignen sich, da sie sämtlich in Wasser sehr leicht löslich, hygroskopisch und infolgedessen unbequem zu isolieren sind, zum näheren Studium dieser Säure schlecht. Daher wurde die beim Cadmium- und beim Nickelsalz gemachte Beobachtung, daß sich in Gestalt von Schwermetall-Hexamminen sehr gut kristallisierende, beständige und leicht darstellbare Komplexsalze gewinnen lassen, weiter verfolgt und versucht, noch andere Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen. Das ist gelungen und führte zu der für die Kenntnis der Säure wichtigen Feststellung, daß in ihren Komplexsalzen und auch darüber hinaus in vielen anderen Beziehungen die HBF_4 eine große Ähnlichkeit¹⁾ mit den Säuren HClO_4 , HMnO_4 , HSO_3F , HCrO_3F , sämtlich, wie sie selbst, einbasische Säuren mit einem vierzähligen Zentralatom, besitzt. Da zwischen vielen einander entsprechenden Salzen je zweier dieser Säuren Mischbarkeit

¹⁾ Ohne Kenntnis des in *Z. angew. Chem.* 1924, 712 und *Chem.-Ztg.* 1924, 426 referierten Vortrags des einen von uns (W.-D.), in dem bereits über einfache und komplexe Borfluoride, über die Ähnlichkeit zwischen HBF_4 und HClO_4 und über das schwerlösliche Nitronborfluorid berichtet wurde, hat inzwischen Herr WILLY LANGE über diese Gegenstände gearbeitet und seine Ergebnisse in *Ber.* 59 (1926), 2107 veröffentlicht. Auf unser Arbeitsgebiet brieflich aufmerksam gemacht, hatte dieser Autor die von uns dankbar empfundene Freundlichkeit, eine weitere Veröffentlichung in loyaler Anerkennung unserer Priorität bis nach dem Erscheinen unseres zusammenfassenden Arbeitsberichts zurückzustellen.

nachgewiesen werden konnte, so führte ihr Studium auf das Gebiet der Isomorphie. In einer späteren Mitteilung soll über mehrere neue Reihen isomorpher Salze berichtet werden. Im folgenden beschreiben wir lediglich die weiteren von uns dargestellten Salze der Borfluorwasserstoffsäure.

Nickel(2)hexamminborfluorid $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$.

Daß sich dies Hexammin sehr leicht aus Nickelborfluoridlösung und Ammoniak gewinnen läßt, war bereits erwähnt. Eine bequeme Darstellungsmethode ist die folgende. Eine Lösung von 0,1 Mol reinen Nickelchlorids (oder eines anderen Nickelsalzes) wird rasch mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Von etwaigen Verunreinigungen filtriert man ab. Zu der blauen Lösung gibt man unter Umrühren eine wäßrige Lösung von 0,2 Mol Ammoniumborfluorid, das man durch Umkristallisieren aus verdünntem Ammoniak völlig von SiF_6^{2-} befreit hatte. Nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur wird der entstandene blaue Niederschlag abgesaugt und mit verdünntem Ammoniak gewaschen. Dies schon ziemlich reine Rohprodukt wird aus heißem verdünntem Ammoniak, das mit etwas Ammoniumborfluorid versetzt ist, unter Störung der Kristallisation umkristallisiert. Das so gereinigte Salz wird nach dem Absaugen zuerst mit verdünntem, dann mit konzentriertem Ammoniak gewaschen, oberflächlich trocken gesaugt und am bequemsten im Vakuum über Ätznatron, auf das etwas Ammoniumchlorid gestreut wird, getrocknet.

Eigenschaften. Blaues, bei künstlicher Beleuchtung violettstichiges Kristallpulver. Die Kristalle bestehen aus optisch isotropen, gut ausgebildeten regulären Oktaedern. In Wasser und verdünntem Ammoniak sind sie schwer, in BF_4^- -haltigem Ammoniak praktisch unlöslich. Von Wasser wird das Salz allmählich, beim Erwärmen rascher zersetzt, an der Luft verliert es nur langsam Ammoniak, wobei es mehr und mehr grüne Farbe annimmt. In verdünnten Säuren löst es sich leicht auf, die Lösung gibt die Reaktionen auf BF_4^- ; auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak fällt wieder das Hexamminsalz aus. Flammenfärbung grün. Das Salz ist isomorph mit dem entsprechenden Perchlorat und dem Permanganat. Sehr auffallend wirkt sich die nahe Übereinstimmung des Brechungsexponenten fluorreicher Verbindungen mit dem des Wassers bei diesem Salz, wie auch bei anderen gefärbten Borfluoriden aus (s. oben S. 199). Obwohl der Stoff aus deutlich sichtbaren einzelnen

Oktaedern besteht, sieht er in der wäßrigen Suspension wie ein amorpher gelatinöser Niederschlag aus. Auch die Farbtiefe verstärkt sich in der Suspension im Vergleich zum festen trocknen Salz. Man kann die Erscheinung gut demonstrieren, wenn man das kristallisierte trockne Hexammin mit dem entsprechenden Perchlorat (aus ammoniakalischer Ni-Salzlösung und wäßriger Überchlorsäure leicht erhältlich) vergleicht und sodann die mit verdünntem Ammoniak aufgeschlämmten Proben beider Stoffe gegeneinander hält: im festen Zustand kaum voneinander zu unterscheiden, weichen sie in der Aufschlammung hinsichtlich Form und Farbe scheinbar erheblich voneinander ab. Die Löslichkeit des Salzes in wäßrigem Ammoniak ist auf S. 208 angegeben.

Zur Analyse wurden bei diesem wie auch bei den noch weiterhin zu beschreibenden Hexamminen jeweils das Kation und Ammoniak bestimmt. Die Metallbestimmung geschah mit üblichen Methoden. Der Ammoniakgehalt wurde durch Zersetzung mit Ätzalkalilauge und Übertreiben des NH_3 mit Wasserdampf in vorgelegte überschüssige gemessene Säure ermittelt.

Analyse.

Angewandt	0,5028 g;	gef.	0,4354 g	Ni-Dimeth.-	= 0,0884 g	Ni	= 17,59 %
"	0,5256 "	"	0,4542 "	Glyoxim	= 0,0923 "	Ni	= 17,55 "
"	0,6958 "	"	24,98 cm ³	$\frac{1}{2}\text{n-H}_2\text{SO}_4$	= 0,2127 "	NH_3	= 30,6 "
"	0,8943 "	"	32,12 "	"	= 0,2735 "	NH_3	= 30,6 "

Berechnet für $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$: Ni = 17,55%, NH_3 = 30,53%

Bemerkt sei noch, daß bei der Verwendung von unreinem Ammoniak häufig ein weißer Niederschlag über dem blauen, Nickelhexamminsalz auftritt, der aus Kieselsäure besteht. Er erscheint auch, wenn SiF_6 -haltiges Borfluorid zur Bereitung des komplexen Amminborfluorids verwendet wurde.

Kobalt(2)hexamminborfluorid $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$.

Die Darstellung des Salzes gelingt leicht in folgender Weise: Eine heiße Lösung von Kobalt(2)borfluorid (0,05 Mol) wird in eine heiße, stark ammoniakalische Lösung von 0,1 Mol reinen Ammoniumborfluorids unter Luftabschluß gegeben und der Kolben rasch luftdicht verschlossen. Während des Erhaltens setzt sich die Verbindung in kleinen Kriställchen zu Boden. Nach vollständiger Abkühlung wird die Mutterlauge vom Niederschlag abgegossen und dieser mit alkoholischem Ammoniak ausgewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Ätznatron in einer Ammoniakatmosphäre zeigt die Substanz folgende Eigenschaften: Rosa-

farbenes Kristallpulver, aus regulären Oktaedern bestehend, das an der Luft leicht Ammoniak unter Blaufärbung verliert. Diese Verfärbung tritt auch ein bei der Einwirkung von mäßig verdünntem Ammoniak, der das Salz zersetzt. In feuchtem Zustand oxydiert es sich sehr leicht an der Luft. Beim Erhitzen wird das Hexammin zuerst purpurfarben, wohl unter Bildung des Tetrammins, und die obengenannte blaue Verbindung ist vermutlich ein Diaquotetrammin. Auf die Existenz dieser Salze darf man schließen angesichts der großen Ähnlichkeit der HBF_4 mit der Perchlorsäure, von der SALVADORI¹⁾ die entsprechenden Salze dargestellt hat.

Auch das Kobalthexamminborfluorid entsteht sehr leicht: man erhält es sogleich, wenn man eine beliebige ammoniakalische Kobaltsalzlösung mit BF_4' versetzt. Zur Analyse wurde das Kobalt als Sulfat und das Ammoniak in der beim entsprechenden Nickelsalz angedeuteten Weise bestimmt.

Analyse.

Angewandt 0,3464 g; gef. 0,1641 g $\text{CoSO}_4 = 0,0624 \text{ g Co} = 18,02\%$
 „ 0,2978 „ „ 0,1412 „ „ = 0,0537 „ „ = 18,02 „
 „ 0,1522 „ „ 27,50 cm³ 0,1-HCl = 0,0468 „ $\text{NH}_3 = 30,77\%$
 Berechnet für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$: $\text{Co} = 17,61\%$; $\text{NH}_3 = 30,51\%$

Mangan(2)hexamminborfluorid $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$.

Wir erhielten dieses Hexammin, als wir eine heiße Lösung von 0,04 Mol reinen Mangan(2)borfluorids zu einer heißen, stark ammoniakalischen Lösung von 0,1 Mol Ammoniumborfluorid gaben, die zur Verhinderung einer Oxydation einen kleinen Zusatz von Hydroxylamin erhielt. Nach Vermischung der Lösungen wurde das Reaktionsgefäß sofort luftdicht verschlossen. Nachdem die Mutterlauge abgegossen und der kristallinische Niederschlag mit alkoholischem Ammoniak in einen Platinfiltertiegel überführt war (dieses Geräts haben wir uns zur Isolierung der sämtlichen, hier beschriebenen Borfluoride mit großem Vorteil bedient), wurde, in einer Atmosphäre von sauerstoffreiem Stickstoff, zuerst mit hydroxylaminchloridhaltigem, dann mit reinem, alkoholischem Ammoniak gewaschen. Getrocknet wurde in ammoniakhaltiger Stickstoffatmosphäre.

Eigenschaften: Glänzende, fast farblose kleine Kristalle, unter dem Polarisationsmikroskop als isotrope Oktaeder erkennbar. An der Luft oxydiert sich das trockne Salz in kurzer Zeit ober-

¹⁾ Zbl. 1912, II, 414.

flächlich unter Braunfärbung, in feuchtem Zustand erfolgt diese Oxydation sehr rasch. In wäßrigem, hydroxylaminsalzhaltigem Ammoniak ist es beständig, läßt sich aus solchen Lösungen unzersetzt umkristallisieren und hält sich in ihnen, wenn sie mit Ammoniumborfluorid versetzt sind, in Glasröhrchen eingeschmolzen, unverändert. In wäßrigem Ammoniak ist es schwerlöslich und entsteht daher sogleich beim Versetzen von ammoniakalischer Mangan(2)-salzlösung mit einem löslichen Borfluorid. Zur Manganbestimmung wurde nach dem Abrauchen der Probe mit Schwefelsäure und dem Aufnehmen in Wasser mit Bromwasser und Ammoniak gefällt und das Mn_3O_4 gewogen, Ammoniak wurde in der üblichen Weise bestimmt.

Analyse.

Angewandt 0,2783 g; gef. 0,0666 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0,0478$ g Mn = 17,2 %
 „ 0,3566 „ „ 0,0840 „ „ = 0,0612 „ „ = 17,2 „
 „ 0,1973 „ „ 36,20 cm³ n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0616$ g $\text{NH}_3 = 31,2$ %
 „ 0,2892 „ „ 52,12 „ „ = 0,0905 „ „ = 31,3 „
 Berechnet für $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$: Mn = 16,60 %; $\text{NH}_3 = 30,88$ %.

Auf der Suche nach dem entsprechenden Eisen(2)-Salz vermischten wir 0,2 Mol Ammoniumborfluorid in überschüssigem Ammoniak mit einer Lösung von 0,05 Mol Fe^{+++} -freiem Eisen(2)-borfluorid unter Luftabschluß und erhielten sofort einen dichten, aus gut ausgebildeten isotropen Oktaedern bestehenden Niederschlag. Das Verhalten des Salzes in der wäßrigen Suspension und in verdünnt saurer Lösung, seine Kristallform und seine Schwerlöslichkeit zeigen, daß es das zu erwartende Eisen(2)hexamminborfluorid $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$ ist. Eine geringe oberflächliche Braunfärbung der Kristalle hat sich bei der Darstellung nicht vermeiden lassen, und diese starke Sauerstoffempfindlichkeit des Salzes verhinderte uns, es in analysenreinem Zustande zu gewinnen.

Cadmiumhexamminborfluorid $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_2$.

Beim Erkalten eines heißen, stark ammoniakalischen Lösungsgemisches von 0,2 Mol Ammoniumborfluorid und 0,1 Mol Cadmiumborfluorid scheidet sich das Salz schön kristallinisch aus, kann mit verdünntem, dann mit konz. Ammoniak gewaschen werden und läßt sich nach dem Trockensaugen durch weiteres Trocknen über Natriumhydroxyd im Vakuumexsiccator völlig rein gewinnen. Farblose isotrope Oktaeder. In Ammoniak ziemlich schwer löslich. Von reinem Wasser wird es unter Abscheidung von basischem Salz zersetzt, aus heißem, ammoniumborfluoridhaltigem Ammoniak läßt es sich umkristallisieren. Die Cadmiumbestimmung wurde aus

cyankalischer Lösung des nach dem Abrauchen der Probe mit Schwefelsäure entstandenen Produkts elektrolytisch und diejenige des Ammoniaks wie früher angegeben vorgenommen.

Analyse.

Angewandt	0,8373 g;	gef.	0,2419 g	Cd	= 28,9 %
"	1,0408 "	"	0,3042 "	"	= 29,2 "
"	1,0019 "	"	31,04 cm ³	n/2-H ₂ SO ₄	= 0,2643 g NH ₃ = 26,4 %
"	0,9292 "	"	28,96 "	"	= 0,2466 " " = 26,5 "
Berechnet für [Cd(NH ₃) ₆](BF ₄) ₂ : Cd = 28,95 %; NH ₃ = 26,34 %					

Die Löslichkeit des Salzes in wäßrigem Ammoniak von $d = 0,930$ wurde von uns bei 11° C zu 3,29 g/L oder 0,0085 Mol/L gefunden und mit den Löslichkeitszahlen, die EPHRAIM und MOSIMANN¹⁾ für das entsprechende Perchlorat und für das Jodid erhielten, verglichen:

Cadmiumhexammin-Perchlorat	0,023 Mol/L
" -Jodid	0,014 "
" -Borfluorid	0,0085 "

Eigene Bestimmungen der Löslichkeit des oben beschriebenen Nickel(2)hexamminborfluorids, erlaubten eine gleiche Zusammenstellung, ebenfalls mit Werten der eben genannten Autoren:

Nickel(2)hexammin-Perchlorat	0,0069 Mol/L
" -Jodid	0,0046 "
" -Borfluorid	0,0060 "

Den Zusammenhang zwischen der kristallographischen Übereinstimmung dieser Salze und ihren Löslichkeitseigenschaften, wir haben Isomorphie zwischen ihnen und den Salzen analoger Säuren gefunden, verfolgen wir weiter, und in einer folgenden Abhandlung werden wir die Einzelheiten der erwähnten Löslichkeitsbestimmungen mitteilen.

Das Zink bevorzugt die Koordinationszahl 4: Ein

Zinktetramminborfluorid [Zn(NH₃)₄](BF₄)₂

stellten wir folgendermaßen dar: Lösungen von 0,5 Mol Zinkborfluorid und 0,1 Mol Ammoniumborfluorid in überschüssigem Ammoniak wurden heiß zusammengegeben. Der nach dem Abkühlen auskristallisierte Niederschlag wurde mit gekühltem, konzentriertem Ammoniak ausgewaschen und im Vakuumexsiccator über Ätznatron getrocknet.

¹⁾ Ber. 55 (1922), 1608.

Eigenschaften: Lange, schräg abgeschnittene Prismen, stark doppelbrechend mit gerader Auslöschung. In borfluoridhaltigem Ammoniak ist es sehr wenig löslich, immerhin aber bedeutend löslicher als das Cadmiumsalz. Das Zink wurde nach dem Abbrauchen der Probe mit Schwefelsäure elektrolytisch aus ätzalkalischer Lösung abgeschieden, Ammoniak wie üblich bestimmt.

Analyse.

Angewandt 0,9306 g; gef. 0,1963 g Zn = 21,1 %
 „ 0,6719 „ „ 0,1438 „ „ = 21,4 „
 „ 0,9298 „ „ 24,30 cm³ n/2-H₂SO₄ = 0,2069 g NH₃ = 22,2 %
 „ 0,8721 „ „ 22,96 „ „ = 0,1951 „ „ = 22,4 „
 Berechnet für [Zn(NH₃)₄](BF₄)₂: Zn = 21,28 %; NH₃ = 22,17 %

Ein Kupferamminborfluorid von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten, ist uns nicht gelungen. Beim Zusatz von ammoniumborfluoridhaltigem Ammoniak zu einer Kupferborfluoridlösung oder derjenigen eines anderen Kupfer(2)-Salzes erhielten wir tiefblaue kristallisierte Niederschläge, deren Zusammensetzung zwischen der eines Hexa- und eines Tetrammins lag. Das inzwischen von WILLY LANGE¹⁾ beschriebene Pentamminhalbhydrat haben wir darin nicht erkannt.

Beim Silber fanden wir ein Diammin: das

Silberdiamminborfluorid [Ag(NH₃)₂](BF₄).

Darstellung: Aus den Lösungen von Silbernitrat, Ammoniumborfluorid und konz. Ammoniak und Umkristallisieren des Ersterprodukts läßt sich das Salz gewinnen. Sogleich zu reinem Diammin gelangt man, wenn man zu einer Lösung von reinem Silberborfluorid (0,05 Mol) 0,1 Mol Ammoniumborfluorid, in konz. Ammoniak gelöst, hinzufügt, den ausfallenden Kristallbrei mit gekühltem Ammoniak wäscht und unter Lichtausschluß im Vakuumexsiccator über Ätznatron trocknet.

Eigenschaften: Farblose Kristallnadeln, stark doppelbrechend mit paralleler Auslöschung. Ziemlich schwer löslich in starkem Ammoniak, wenig lichtempfindlich.

Analyse.

Angewandt 0,4056 g; gef. 0,2533 g AgCl = 0,1907 g Ag = 47,00 %
 „ 0,2516 „ „ 0,1573 „ „ = 0,1183 „ „ = 47,06 „
 „ 0,6808 „ „ 11,80 cm³ n/2-H₂SO₄ = 0,1005 g NH₃ = 14,8 %
 „ 0,7184 „ „ 12,56 „ „ = 0,1069 „ „ = 14,9 „
 Berechnet für [Ag(NH₃)₂](BF₄): Ag = 47,13 %; NH₃ = 14,88 %

¹⁾ l. c.

Eine weitere Untersuchung der verschiedenen Metallamminborfluoride wird vor allem die tensieudiometrische Methodik, wie sie von W. BILTZ und von HÜTTIG¹⁾ ausgebildet worden ist, ins Auge zu fassen haben. An den Metallammin-Perchloraten hat EPHRAIM mit seinen Mitarbeitern zahlreiche Messungen angestellt. Es ist zu erwarten, daß die Tensionskurven sehr ähnlich verlaufen werden, ferner daß auch bei höheren Temperaturen noch Messungen gelingen werden, weil die Borfluoride nicht explosiv sind wie die Perchlorate, und daß die Ammoniakdrucke etwas niedriger sein werden als die der Perchlorate, wenn man nach der Löslichkeit schließen darf.

Komplexe Borfluoride dreiwertiger Elemente.

Daß die im folgenden beschriebene Reihe von Hexamminen existieren müsse, war bei der von uns systematisch verfolgten Analogie der Säuren HBF_4 , HClO_4 , HMnO_4 zu erwarten, denn von den letztgenannten Säuren waren bereits solche Salze bekannt. Ein Kobalt(3)-hexammin-Permanganat hat KLOBB²⁾ in violettschwarzen Oktaedern, das entsprechende Perchlorat MILLOSEVICH³⁾ in gelben Oktaedern erhalten, ein noch freie Flußsäure enthaltendes Borfluorid erwähnen MIOLATI und ROSSI⁴⁾, ohne eine Angabe über die Kristallform zu machen, so daß nicht entschieden werden kann, ob sie nicht vielleicht in unreiner Form das nun von uns isolierte, hierher gehörige Borfluorid schon in Händen hatten, und EPHRAIN und MOSIMANN⁵⁾ beschreiben ein Chrom(3)hexamminperchlorat als schwerlösliche Nadelchen. Diese kristallographische Angabe mußte uns bei der durchgehenden Isomorphie in dieser Reihe von Salzen irrtümlich erscheinen, und wir haben, da diese Autoren zudem auch keine Analyse ihres Salzes angeben, ihr Perchlorat nochmals dargestellt und analysiert. Es zeigte sich, daß das Chrom(3)hexamminperchlorat, wie die übrigen „gleichräumigen“⁶⁾ Salze regulär in Oktaedern kristallisiert. Über die benutzte Darstellungsweise, sowie über das von uns zur Ergänzung der Reihe gesuchte und aufgefundene Chrom(3)-hexamminpermanganat $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6(\text{MnO}_4)_3$ werden wir später berichten.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 114 (1920), 161.

²⁾ *C. r.* 103 (1886), 384.

³⁾ *Gazz. chim. ital.* 31, II (1901), 285.

⁴⁾ *Atti dei Linc.* [5] 5, II (1896), 188.

⁵⁾ *l. c.*

⁶⁾ „Gleichräumig“ im Sinne von W. BILTZ, s. u. S. 211.

Auf zwei Punkte möchten wir jetzt schon hinweisen: in die Reihe der in Kristallform und Löslichkeit gleichzeitig analogen Salze gehört auch unzweifelhaft das schon bekannte Jodid, was für die inneren Gründe der Isomorphie sicherlich bemerkenswert ist, und die Kristallform der Hexammine dieser Säuren bleibt unverändert, gleichgültig, ob mit einer weiteren Ladung des Zentralatoms noch ein drittes Anion in den Komplex eintritt: die Salze der beiden Typen: $\overset{\text{II}}{\text{Me}}(\text{NH}_3)_6(\text{X})_2$ und $\overset{\text{III}}{\text{Me}}(\text{NH}_3)_6(\text{X})_3$ kristallisieren sämtlich oktaedrisch. $\overset{\text{II}}{\text{Me}}$ und $\overset{\text{III}}{\text{Me}}$ bedeuten hierin eins der Metalle Cd, Ni(2), Co(2), Fe(2), Co(3), Cr(3) und X einen der Säurereste BF_4 , ClO_4 , MnO_4 , SO_3F , J'. Da die hier behandelten Salze neben gleicher Kristallform auch gleiche Löslichkeit zeigen, wird man bei ihnen voraussichtlich auch auf gleiche Räumigkeit stoßen.¹⁾ Daß die entsprechenden Hexaquosalze mit anderer Kristallsymmetrie ausgestattet sind, rührt wohl davon her, daß das Volumen des Wassermoleküls ein anderes ist. Wie sich die Analogie der hier behandelten Salze in ihrer Löslichkeit ausprägt, zeigt eine Zusammenstellung der von uns ermittelten Löslichkeit des Kobalt(3)hexamminborfluorids mit den Werten, die EPHRAIM und MOSIMANN²⁾ für die entsprechenden Salze der Säuren HJ und HClO_4 angeben:

Kobalt(3)hexammin-Perchlorat	0,013 Mol/L
„ -Jodid	0,015 „
„ -Borfluorid	0,016 „

Außer den Hexamminsalzen des dreiwertigen Kobalts und Chroms haben wir von diesem auch das Hexaharnstoffsalz dargestellt, das in Analogie mit dem von A. WERNER und KALKMANN³⁾ näher untersuchten schwerlöslichen Chrom(3)hexaharnstoffpermanganat existieren mußte, und wir haben das nun ebenfalls in seiner Kristallform und Löslichkeit voraussagbare entsprechende, noch fehlende Perchlorat auch aufgefunden. Hier berichten wir nur über die Borfluoride.

Kobalt(3)hexamminborfluorid $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BF}_4)_3$.

Zur Darstellung gingen wir vom Nitrat⁴⁾ aus: Zu 0,02 Mol des Luteokobaltnitrats in heißer wäßriger Lösung wurde wäßriges HBF_4 im Überschuß gefügt. Beim langsamen Abkühlen schied sich

¹⁾ Vgl. dazu W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1925), 10.

²⁾ a. a. O.

³⁾ *Ann.* 322 (1902), 296.

⁴⁾ Mit S. M. JÖRGENSEN's Methode nach der handlichen Vorschrift in H. u. W. BILTZ, *Übungsbeispiele* (1913), 167, gewonnen.

das gesuchte Salz aus, das nach dem Absaugen mit Alkohol gewaschen und aus heißem Wasser, das mit etwas HBF_4 versetzt war, umkristallisiert wurde. Das so gereinigte und wiederum mit Alkohol gewaschene Produkt wurde über Schwefelsäure getrocknet.

Eigenschaften: Kleine, schwach orangegelbe, isotrope Oktaeder, in Wasser wenig löslich. Gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure ist es auffallend beständig. In der wäßrigen Aufschlämmung zeigt es das früher erwähnte Durchscheinen stark fluorhaltiger Verbindungen. Zur Analyse wurde nach üblicher Vorbehandlung der Probe das Kobalt als Sulfat gewogen und das Ammoniak wie stets nach dem Übertreiben titriert.

Analyse.

Angewandt 0,1992 g; gef. 0,0742 g $\text{CoSO}_4 = 0,0282$ g Co = 14,17 %
 „ 0,2391 „ „ 0,0890 „ „ = 0,0339 „ „ = 14,17 „
 „ 0,1500 „ „ 21,4 cm^3 n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0364$ g $\text{NH}_3 = 24,3$ %
 „ 0,1300 „ „ 18,6 „ „ = 0,0317 „ „ = 24,4 „
 Berechnet für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_3$: Co = 13,95 %; $\text{NH}_3 = 24,19$ %

Chrom(3)hexamminborfluorid $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_3$.

Darstellung: Es werden etwa 2 g Chrom(3)hexamminnitrat¹⁾ in warmem Wasser gelöst. Fügt man nun im Überschuß reine wäßrige Borfluorwasserstoffsäure hinzu, so erhält man ein Rohprodukt, das nach dem Waschen mit Alkohol in warmem Wasser gelöst und mit Säure wieder ausgefällt werden kann und nun das reine Hexammin darstellt.

Eigenschaften: Citronengelbes Kristallpulver, aus kleinen isotropen Oktaedern bestehend. In Wasser wenig löslich. Gegen heißes Wasser ist die Verbindung empfindlicher als das Kobaltsalz, konzentrierter Schwefelsäure dagegen widersteht es lange. Zur Chrombestimmung wurde die Lösung der Substanz bis zur Vertreibung des Ammoniaks mit reiner Natronlauge gekocht, dann wurde schwach salzsauer gemacht, mit Ammoniak das Hydroxyd gefällt und Chrom(3)oxyd gewogen.

Analyse.

Angewandt 0,1685 g; gef. 0,0305 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,0209$ g Cr = 12,4 %
 „ 0,1711 „ „ 0,0312 „ „ = 0,0214 „ „ = 12,5 „
 „ 0,1064 „ „ 15,50 cm^3 n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0264$ g $\text{NH}_3 = 24,8$ %
 „ 0,1303 „ „ 18,80 „ „ = 0,0320 „ „ = 24,6 „
 Berechnet für $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{BF}_4)_3$: Cr = 12,54 %; $\text{NH}_3 = 24,63$ %

¹⁾ Leicht zu erhalten in der Arbeitsweise von H. u. W. BILTZ, Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie (1913), 173.

Chrom(3)hexaharnstoffborfluorid $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{BF}_4)_3$.

Zur Bereitung des Salzes wurden etwa 5 g Chrom(3)hexaharnstoffchlorid¹⁾ mit überschüssiger wäßriger HBF_4 versetzt. Der entstehende kristallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, nochmals mit warmem Wasser gelöst und mit einem Säureüberschuß wieder ausgefällt. Von neuem abgesaugt, ließen sich die Kristalle mit verd. HBF_4 , schließlich mit Alkohol auswaschen und über Schwefelsäure trocknen.

Eigenschaften: Prachtvoll smaragdgrüne, schräg abgeschnittene Nadeln, doppelbrechend mit paralleler Auslöschung. Die Kristalle zeigen sehr schönen Dichroismus, parallel zur Schwingungsebene des Polarisators blau, senkrecht dazu grün. Unter Wasser zeigt das Salz das charakteristische Durchscheinen fluorreicher Verbindungen. Wenig löslich in Wasser, praktisch unlöslich in Alkohol. Aus heißem Wasser nur teilweise unverändert umkristallisierbar. Es bilden sich anscheinend dabei harnstoffärmere Komplexe, denn einerseits fällt HBF_4 nicht das gesamte Chrom aus der Mutterlauge, andererseits gibt Ammoniak in dieser nur eine geringfügige Fällung von Chrom(3)hydroxyd; die grüne Lösung schlägt dabei in rosa um. Vielleicht liegen in der Lösung dann mehrkernige, harnstoffärmere Chrom(3)komplexe vor. Um die Zusammensetzung des Salzes festzulegen, erhitzen wir eine Probe in einer Platinschale längere Zeit mit verd. Salzsäure, fällten das Chrom als Hydroxyd, lösten dies in Salzsäure wieder auf und fällten endgültig ein zweites Mal. Zur Stickstoffbestimmung wurde die Substanz im Kjeldahlkolben mit Schwefelsäure erhitzt und das Ammoniak in üblicher Weise titriert.

Analyse.

Angewandt 0,1822 g; gef. 0,0208 g $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,0142$ g Cr = 7,81 %
 „ 0,1710 „ „ 30,51 cm³ n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0427$ g N = 25,0 %
 „ 0,1695 „ „ 30,50 „ „ „ = 0,0427 „ „ = 25,2 %
 Berechnet für $[\text{Cr}(\text{OCN}_2\text{H}_4)_6](\text{BF}_4)_3$: Cr = 7,73 %; N = 24,98 %

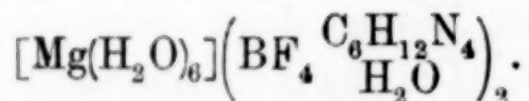
Komplexe Borfluoride mit Hexamethylentetrammin.

Die weitgehende Ähnlichkeit, die in bezug auf Kristallform und Löslichkeit die Säuren HBF_4 , HMnO_4 und HClO_4 in allen von uns untersuchten Salzen zeigten, ließ voraussehen, daß auch Anlagerungsverbindungen von Hexamethylentetrammin an Borfluoride existieren müssen, die den betreffenden, schon bekannten Perchloraten und

¹⁾ Gewonnen nach dem einfachen Verfahren von PFEIFFER, *Ber.* 36 (1903), 1926.

Permanganaten entsprechen.¹⁾ Wir haben dargestellt die Hexamethylentetramminborfluoride von Magnesium, Mangan(2), Nickel(2) und Kobalt(2). Bezüglich der Formulierung dieser Verbindungen haben wir uns der Auffassung der früheren Bearbeiter dieses Typus von Salzen angeschlossen und nehmen an, daß von den 8 Molen Wasser, die in ihnen angetroffen werden, 6 in einem Hexaquo-metallkation und 2 mit dem Hexamethylentetrammin im Anion gebunden sind. Schon die Tatsache, daß mit der Bindung von Hexamethylentetrammin keine Farbänderung verbunden ist, deutet darauf hin, daß hier keine Einlagerung stattgefunden hat, sondern daß es sich um Anlagerungsverbindungen handelt. Auch diese Salze sind untereinander isomorph. In Wasser sind sie ziemlich leicht löslich, die Lösungen zeigen die Reaktionen der betreffenden Kationenmetalle und des BF_4 -Ions; sie zersetzen sich beim Erwärmen unter Trübung und Entwicklung von Formaldehyd. Zur analytischen Charakterisierung wurden jeweils Metall- und Stickstoffbestimmungen ausgeführt.

Magnesiumhexaquo-hexamethylentetramminborfluorid



Darstellung: Eine gesättigte Lösung von 0,1 Mol Magnesiumsulfat und 0,2 Mol Ammoniumborfluorid wurde mit einer gesättigten Lösung von 0,5 Mol Hexamethylentetrammin versetzt und in einer Kältemischung auf -10° gekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde nach einiger Zeit abgesaugt, mit wenig gekühlter Hexamethylentetramminlösung und dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft trocken gesaugt. Die Ausbeute ist mäßig.

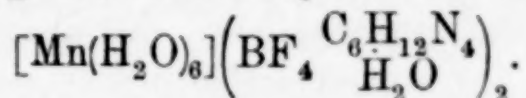
Eigenschaften: Seidenglänzende, farblose Schuppen. Unter dem Polarisationsmikroskop erkennt man schräg abgeschnittene, doppelbrechende Prismen und Tafeln mit schiefer Auslöschung. In Wasser leicht, in Alkohol unlöslich. Bei der Analyse wurde Magnesium als Pyrophosphat bestimmt; der Stickstoffgehalt wurde ermittelt, indem man durch die Lösung der Probe in verd. Schwefelsäure bei Siedehitze Wasserdampf bis zum Verschwinden des Formaldehydgeruchs hindurchleitete und das entstandene Ammoniak titrierte.

¹⁾ G. A. Barbieri und F. Calzolari, *Zbl.* 1911, I, 1131.

Analyse.

Angewandt 0,5463 g; gef. 0,0922 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0,0202 \text{ g Mg} = 3,71 \%$
 „ 0,4388 „ „ 0,0745 „ „ = 0,0163 „ „ = 3,71 „
 „ 0,1120 „ „ 14,56 $\text{cm}^3 \text{ n/10-H}_2\text{SO}_4 = 0,0203 \text{ g N} = 18,13 \%$
 Berechnet für $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$: $\text{Mg} = 3,91 \%$; $\text{N} = 18,1 \%$

Mangan(2)hexaquoexamethylenetetramminborfluorid



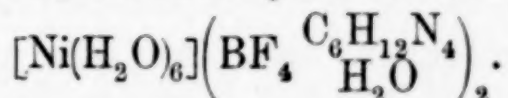
Darstellung: Es wurden vermischt die gesättigten wäßrigen Lösungen von 0,1 Mol reinen Manganborfluorids und von 0,2 Mol Hexamethylenetetrammin. Unter schwacher Erwärmung schied sich ein Kristallbrei aus, der wie im Falle des Magnesiumsalzes weiter verarbeitet wurde.

Eigenschaften: Farblose Kristallnadeln, stark doppelbrechend mit schiefer Auslöschung. Leicht löslich in Wasser, in Alkohol unlöslich.

Analyse.

Angewandt 0,3402 g; gef. 0,0406 g $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 0,0292 \text{ g Mn} = 8,6 \%$
 „ 0,2037 „ „ 24,50 $\text{cm}^3 \text{ n/10-H}_2\text{SO}_4 = 0,0344 \text{ g N} = 16,9 \%$
 „ 0,1771 „ „ 21,80 „ „ = 0,0305 „ „ = 17,2 „
 Berechnet für $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$: $\text{Mn} = 8,41$; $\text{N} = 17,16 \%$

Nickel(2)hexaquoexamethylenetetramminborfluorid



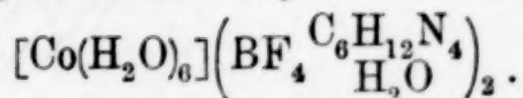
Zur Darstellung wurde in entsprechender Weise verfahren wie bei den beiden vorstehenden Salzen.

Eigenschaften: Blaßgrüne, stark doppelbrechende Nadeln mit schiefer Auslöschung. Leicht löslich in Wasser, in Alkohol unlöslich.

Analyse.

Angewandt 0,4111 g; gef. 0,1770 g $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_4 = 0,0361 \text{ g Ni} = 8,8 \%$
 „ 0,5559 „ „ 0,2402 „ „ = 0,0488 „ „ = 8,8 „
 „ 0,2943 „ „ 35,62 $\text{cm}^3 \text{ n/10-H}_2\text{SO}_4 = 0,0499 \text{ g N} = 16,96 \%$
 Berechnet für $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2$: $\text{Ni} = 8,93 \%$; $\text{N} = 17,05 \%$

Kobalt(2)hexaquoexamethylenetetramminborfluorid,



Die Darstellung erfolgte aus Kobalt(2)borfluorid und Hexamethylenetetramminlösung analog wie die des Nickelsalzes. Eigenschaften: Blaßrosafarbene Kristallnadeln, stark doppelbrechend mit schiefer Auslöschung, leicht in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich.

Die wäßrige Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines Niederschlags und Bildung von Formaldehyd. Die Verbindung ist isomorph mit dem entsprechenden Mangan- und Nickelsalz, sowie den analog zusammengesetzten Perchloraten und Permanganaten.

Analyse.

Angewandt 0,3623 g; gef. 0,0846 g $\text{CoSO}_4 = 0,0319$ g Co = 8,80 %
 „ 0,3426 „ „ 0,0822 „ „ = 0,0313 „ „ = 9,12 „
 „ 0,1558 „ „ 18,93 cm³ n/10- $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,0265$ g N = 17,03 %

Berechnet für $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \text{H}_2\text{O})_2$: Co = 8,97 %; N = 17,04 %

Pyridineinlagerungsverbindungen der Kupfer- und Silbersalze.

Von KLOBB¹⁾ sind mehrere Pyridinmetallpermanganate dargestellt worden, die z. T. sehr schwer löslich sind. Aus Gründen der Analogie mußten wir entsprechende Borfluoride und Perchlorate dieses Typus von Verbindungen erwarten, wir haben die Untersuchung der Pyridineinlagerungsverbindungen aufgenommen, einmal um an ihnen weitere Beispiele für die Übereinstimmung der Salze der Säuren HBF_4 , HClO_4 , HMnO_4 in bezug auf Kristallform und Löslichkeitsverhältnisse zu gewinnen, und zweitens um mit ihrer Hilfe bessere Einsicht in die Kupferamminverbindungen zu erhalten, als uns das bisher gelungen war. Auf die ziemlich beträchtliche Löslichkeit des Kupferamminborfluorids führten wir den Mißerfolg unserer Versuche, zu einem definierten Ammin zu gelangen, zurück und sahen, da das Pyridin ein räumigerer Neutralteil ist als das Ammin, ein schwerlösliches Kupferpyridinborfluorid voraus. An ihm hofften wir dann die vom Kupfer in derartigen Verbindungen bevorzugte Koordinationszahl ermitteln zu können. In diesem Zusammenhang haben wir neu dargestellt, näher untersucht und durch Analyse charakterisiert die Salze

Kupfer(2)tetrapyridinborfluorid
 „ perchlorat
 „ permanganat
 „ fluorsulfonat
 Silbertetrapyridinborfluorid
 „ perchlorat
 Silberdipyridinborfluorid

¹⁾ *Compt. rend.* 118 (1894), 1271; *Zbl.* 1894, II, 94.

Das Kupfer betätigt also hier die Koordinationszahl 4, was für die Beurteilung der Verhältnisse bei den Amminen von Wichtigkeit erscheint. Bemerkenswert ist, daß die Übermangansäure im Falle der Silbersalze aus der Analogie heraustritt, denn ein Silber-tetrapyridinpermanganat ist nicht zu erhalten, und wir stießen bei allen Versuchen, es zu gewinnen, auf ein bereits von KLOBB (l. c.) beschriebenes, komplizierter zusammengesetztes Salz, auf das wir später zurückkommen. • Weiterhin lehrte bei dieser Untersuchung das Studium des in der Zusammenstellung aufgeführten Fluorsulfonats, daß die Salze dieser Säure z. T. auch in diese Reihe isomorpher Stoffe aufgenommen werden müssen, ein Befund, der uns in der Reihe der Hexamine zweiwertiger Elemente bereits entgegengetreten war in dem Nickel(2)hexamminfluorsulfonat.¹⁾

Schließlich wurden wir in diesem Abschnitt unserer Untersuchung auch noch aufmerksam auf die Salze der Überschwefelsäure, die, als $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ formuliert, wohl schwerlich, dagegen sehr wahrscheinlich in diese Reihe gehört, wenn man die halbe Formel HSO_4 betrachtet, mit der sie in unmittelbare Analogie mit den Säuren HClO_4 usw. gestellt ist.²⁾ Über unsere Feststellungen, diese Säure betreffend, berichten wir später. Im folgenden beschreiben wir nur die von uns erhaltenen hierher gehörigen Borfluoride:

Kupfer(2)tetrapyridinborfluorid $[\text{Cu}(\text{py})_4](\text{BF}_4)_2$.

Darstellung: Eine Lösung von 0,1 Mol Kupfer(2)chlorid wird mit 0,75 Mol Pyridin und nach dem Erwärmen mit 0,2 Mol Ammoniumborfluoridlösung versetzt. Beim Abkühlen erfolgt Kristallisation des Salzes, das zur Reinigung aus heißem, verdünntem Pyridin, das etwas NH_4 -Borfluorid enthält, umkristallisiert, im Platin-filtertiegel mit verdünntem Pyridin gewaschen und über Ätznatron im Vakuumexsiccator getrocknet wird.

¹⁾ Eine inzwischen abgeschlossene Untersuchung des einen von uns (W.-D.) mit A. WEINHARDT hat die den hier beschriebenen Borfluoriden sehr weitgehend entsprechenden Derivate der Fluorsulfonsäure: die Hexamine von Co(2), Mn(2), Fe(2), Co(3) und Cr(3), das Hexaharnstoffsalz von Cr(3), die Nitrat-Fluorsulfonat-Doppelsalze des Co(3) und Cr(3), sowie das Nitrosylfluorsulfonat kennen gelehrt. Näheres über diese Stoffe: Dissertation A. WEINHARDT, Techn. Hochschule Stuttgart 1926. Auch WILLY LANGE hebt l. c. die Analogie der Fluorsulfonsäure mit den Säuren HClO_4 und HBF_4 besonders hervor.

²⁾ In ganz anderem Zusammenhange hat E. WEITZ ein Verhalten der Überschwefelsäure gefunden, das ihn dazu führte, sie eine „zweimal einbasische“ Säure zu nennen. Vgl. Z. Elektrochem. 31 (1925), 546.

Eigenschaften: Tiefviolettblaue, tafelige Kristalle von rhombischem Umriß, doppelbrechend mit gerader Auslöschung. Unter Wasser zeigt es das Durchscheinen der Fluorverbindungen. In Wasser und verdünntem Pyridin ist das Salz sehr schwer löslich, in borfluoridhaltigem Pyridin praktisch unlöslich. In wasserfreiem Pyridin ist es, auch beim Erwärmen, nicht merklich löslich, dagegen sehr stark in 50%igem. Es ist isomorph mit dem entsprechenden Permanganat und Perchlorat, nicht dagegen mit dem Persulfat. Die Analyse wurde durch die Bestimmung des Kupfergehalts auf elektrolytischem Wege durchgeführt.

Analyse.

Angewandt 0,4426 g; gef. 0,0496 g Cu = 11,2 %
 „ 0,3648 „ „ 0,0413 „ „ = 11,3 %
 Berechnet für $[\text{Cu}(\text{py})_4](\text{BF}_4)_2$: 11,48 % Cu

Silbertetrapyridinborfluorid $[\text{Ag}(\text{py})_4](\text{BF}_4)$.

Darstellung: Eine Lösung von 0,05 Mol Silbernitrat wird mit etwa 0,33 Mol Pyridin versetzt und schwach erwärmt; dann wird eine wäßrige Lösung von 0,1 Mol NH_4 -Borfluorid zugegeben. Unter dauerndem Rühren kühlt man, bis das zuerst ausgeschiedene Öl in einen Kristallbrei übergegangen ist. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit etwas verdünntem Pyridin und Umkristallisieren aus heißem, verdünntem Pyridin wird das Salz noch einmal in gleicher Weise behandelt und dann über Ätznatron im Vakuum getrocknet.

Eigenschaften: Lange, farblose Kristallnadeln, stark doppelbrechend mit gerader Auslöschung. Die Substanz schmilzt leicht beim Erwärmen, auch unter verdünntem Pyridin zu einer farblosen, isotropen Flüssigkeit. Schwerlöslich in Wasser und verdünntem Pyridin, leicht in wasserfreiem. Zur Analyse wurde die in Salpetersäure gelöste Probe mit Rhodanid titriert.

Analyse.

Angewandt 0,5863 g; gef. 11,60 cm³ n/10- NH_4CNS = 0,1251 g Ag = 21,3 %
 „ 0,5691 „ „ 11,28 „ „ = 0,1218 „ „ = 21,4 %
 „ 1,0833 „ „ 21,50 „ „ = 0,2320 „ „ = 21,4 %

Berechnet für $[\text{Ag}(\text{py})_4](\text{BF}_4)$: 21,11 % Ag.

Einem von KLOBB (l. c.) beschriebenen Permanganat entspricht das von uns gefundene

Silberdipyridinborfluorid $[\text{Ag}(\text{py})_2](\text{BF}_4)$.

Dargestellt wie das Tetrapyridinsalz, nur unter Verwendung von entsprechend weniger Pyridin, zeigte dies Salz in seinen Eigenschaften

und Löslichkeitsverhältnissen keine Unterschiede gegen die pyridinreichere Verbindung.

Analyse.

Angewandt 0,3647 g; gef. 10,65 cm³ n/10-NH₄CNS = 0,1149 g Ag = 31,5 %
 „ 0,5602 „ „ 16,30 „ „ = 0,1758 „ „ = 31,4 %
 Berechnet für [Ag(py)₂](BF₄): 30,57 % Ag.

Angesichts der nur unvollständigen analytischen Charakterisierung dieser Stoffe betrachten wir unsere Ergebnisse nur als vorläufige Orientierung auf diesem Gebiet, wie wir auch von einem Nickel(2)pyridinborfluorid zurzeit nur angeben können, daß es wahrscheinlich eine Hexapyridinverbindung ist, und daß die Pyridinverbindungen der Borfluoride von Zink, Cadmium und anderen Metallen in entsprechender Weise unserer Voraussicht nach erhältlich sein werden.¹⁾

4. Nitrosylborfluorid BF₄NO.

K. A. HOFMANN²⁾ und A. ZEDTWITZ entdeckten das für die Überchlorsäure in besonderem Maße charakteristische Stickoxydderivat, das Nitrosylperchlorat ClO₄NO. Die Analogie der Säuren HClO₄ und HBF₄ geht nun, wie wir fanden, sogar so weit, daß sich auch ein entsprechendes Nitrosylborfluorid darstellen läßt. Da es sich bei der HBF₄ um eine sauerstofffreie Säure handelt, scheint die Existenz dieser von uns gefundenen Verbindung uns auch wichtig zu sein für Überlegungen über die Struktur der sogenannten Nitrosylsäuren, wie wir sie in der Nitrosylschwefelsäure, dem erwähnten Nitrosylperchlorat und der inzwischen aufgefundenen Nitrosylfluorsulfonsäure³⁾ kennen. Wir gelangten zum Nitrosylborfluorid auf folgende Weise. Aus Flußsäure und Borsäure hergestellte, etwa 40% ige HBF₄ wurde in einer Platinschale über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator möglichst weitgehend konzentriert. In diese Säure, die sich in einem paraffinierten Gläschen befand, wurde durch ein paraffiniertes Glasrohr ein mit Calciumnitrat und P₂O₅ getrockneter Strom von Stickoxyden, aus pulverisiertem Natriumnitrit durch Auftropfen von konzentrierter Salpetersäure erhalten, eingeleitet. Der nach längerem Durchleiten der Stickoxyde entstandene Niederschlag wurde im Platinfiltrertiegel scharf abgesaugt. Er besteht,

¹⁾ Der Umstand, daß die Chemie der Borfluorwasserstoffsäure nach uns von mehreren Seiten in Angriff genommen ist, läßt es gerechtfertigt erscheinen, mit der Erwähnung auch dieser noch nicht abgeschlossenen Versuche unsere Ziele auf diesem Arbeitsgebiet kenntlich werden zu lassen.

²⁾ Ber. 42 (1909), 2031.

³⁾ S. Fußnote 1 auf S. 217.

wie in Analogie mit dem Perchlorat zu vermuten ist, aus Nitrosylborfluorid-Monohydrat. Zu dem wasserfreien und reinen Nitrosylborfluorid gelangt man, wenn man den abgesaugten Niederschlag im Vakuum über Phosphorpentoxyd trocknet, dann den Exsiccator mit Stickoxyden füllt, nach einigen Tagen mit frischem Phosphorpentoxyd und mit Calciumoxyd beschickt und evakuiert.

Eigenschaften: Farblose, doppelbrechende, hygroskopische Blättchen, die in trockenem Zustand Glas nicht ätzen. Von Wasser wird es unter Entweichen von Stickoxyden zersetzt. Die Lösung gibt dann die Reaktionen auf BF_4 . Mit Methylalkohol bildet es sofort Methylnitrit. Seine Suspension in der konzentrierten HBF_4 zeigt das Durchscheinen stark fluorhaltiger Stoffe. Löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Zur analytischen Kontrolle seiner Zusammensetzung wurde eine Stickoxydbestimmung durch Titration mit Permanganat so ausgeführt, daß man eine gewogene Probe in reiner konzentrierter Schwefelsäure löste, unter warme, stark angesäuerte $n/10\text{-KMnO}_4$ -Lösung brachte, durch Rühren mit einem Glasstab langsam Reaktion eintreten ließ und dann den Überschuß des Permanganats jodometrisch ermittelte.

Analyse.

Angewandt 0,1104 g; gef. $18,55 \text{ cm}^3 \text{ } n/10\text{-KMn}_4 = 0,0278 \text{ g NO} = 25,2 \%$
 „ 0,1693 „ „ 29,25 „ „ = 0,0439 „ „ = 25,9 „
 Berechnet für $\text{BF}_4\text{NO} : 25,67 \%$ NO.

5. Nitronborfluorid $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4 \cdot \text{HBF}_4$.

WILLY LANGE¹⁾ hat ohne Kenntnis von unserer gleichgerichteten Untersuchung diesen Stoff inzwischen ebenfalls gewonnen, und seinen Angaben haben wir zur schärferen Charakterisierung der Verbindung nur wenig hinzuzufügen. Als die beste Bereitungsweise erprobten wir das Versetzen der konzentrierten wäßrigen HBF_4 mit der entsprechenden Menge starker Nitronacetatlösung, Waschen des dichten Kristallbreies mit Wasser und Trocknen bei 105° . Übereinstimmend mit unserer Beobachtung beschreibt der genannte Autor das Salz als schwach grünliche Nadeln; wir fanden es aus feinen, langen, schräg abgeschnittenen, mit paralleler Auslöschung doppelbrechenden, nach einiger Zeit gelblich werdenden, Nadeln bestehend. Den Schmelzpunkt fanden wir zu 227° (unkorr.), WILLY LANGE gibt ihn zu $224,5^\circ$ (unkorr.) an. Die Löslichkeit in Wasser bestimmten wir zu $0,0374 \text{ g}$ in 100 cm^3 bei 15° , das ist etwa 1:2700, also in Über-

¹⁾ S. Anmerkung auf S. 203.

einstimmung mit der Zahl WILLY LANGE's 1:3000 bei 16°. Mit Rücksicht darauf, daß die geringe Löslichkeit der Verbindung ihre analytische Benutzung nahelegte, haben wir uns in ihrer analytischen Charakterisierung nicht mit der Ermittlung ihres Stickstoffgehalts begnügt, sondern auch C und H bestimmt durch Verbrennung mit Bleichromat, und wir geben daher auch unsere Analyse hier an, in Vervollständigung der LANGE'schen.

Analyse.

Angewandt 0,1594 g; gef. 0,0601 g H_2O , 0,3502 g CO_2 = 4,2 % H; 59,9 % C
 „ 0,1622 „ „ 0,0610 „ „ 0,3550 „ „ = 4,2 „ „ 59,7 „ „
 „ 0,2782 „ „ 36,5 cm³ N (20°, 721 mm) = 14,1 % N
 „ 0,3576 „ „ 45,3 „ „ (19°, 723 „) = 14,1 „ „
 Berechnet für $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HBF_4$: 4,28 % H; 60,00 % C; 14,00 % N

Die Hoffnung, das Nitronborfluorid zur quantitativen Bestimmung des BF_4' benutzen zu können, wurde enttäuscht. Wir kommen im nächsten Abschnitt auf die analytische Bestimmbarkeit dieses Ions zurück. Dagegen fanden wir es als sehr geeignet zum qualitativen Nachweis von Borfluorid, zumal die mit der Borfluorwasserstoffsäure meist gleichzeitig auftretenden Säuren: Flußsäure, Borsäure und Kieselflußsäure mit Nitron keine schwerlöslichen Salze bilden.

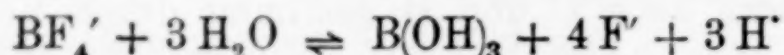
Auch andere organische Borfluoride, Diazonium- und Alkaloidsalze fanden wir analog schon bekannten Perchloraten. Wir berichten über sie an anderer Stelle.

6. Allgemeines über die Borfluorwasserstoffsäure und die Eigenschaften des BF_4 -Ions.

Aus den Eigenschaften der im Vorstehenden beschriebenen Borfluoride läßt sich in Vervollständigung der bisher nur spärlichen Kenntnis über die Borfluorwasserstoffsäure und über das Borfluorid-Ion bereits einiges ableiten, anderes haben uns besonders darauf gerichtete Untersuchungen gelehrt. Die Beständigkeitsverhältnisse ihrer Salze in wäßriger Lösung zeigen sie als eine sehr starke Säure. Eine präzise Aussage über ihre Stärke kann zunächst nicht gemacht werden, und auch eine Messung der Acidität durch Bestimmung der Inversionskonstanten ergab DEUSSEN¹⁾ einen Wert, der „etwa 4 mal so groß ist, wie der für Flußsäure“. Diese Unbestimmtheit ist auf die Hydrolysierbarkeit des BF_4 -Ions zurück-

¹⁾ Z. anorg. Chem. 44 (1906), 411.

zuführen, die bereits STOLBA¹⁾ in seiner Untersuchung über das K- und das NH₄-Borfluorid beobachtet hat. Sowohl beim präparativen, als auch beim qualitativen und quantitativen analytischen Arbeiten mit der freien Säure und ihren Salzen macht sich diese Hydrolyse, entsprechend



bemerkbar: die wäßrigen Lösungen der Borfluoride, auch die der stärksten Alkalien, reagieren sauer und lassen bei längerem Stehen, besonders beim Erwärmen wachsende Mengen von Fluor-Ionen entstehen, die sich dann mit Lanthanacetatlösung nach R. J. MEYER²⁾ und SCHULZ oder mit Ca-Chlorid nachweisen lassen. Es stellt sich ein Hydrolysegleichgewicht ein, das die in den Lösungen herrschenden Dissoziationsgleichgewichte beeinflußt, und die in irgendeiner BF₄-Ion enthaltenden Lösung wirklich vorhandene Menge BF₄' ist abhängig von der Konzentration an H', ferner in noch höherem Maße von derjenigen an F' und auch von der an OH', denn aus



entstehen Hydroxylionen.

Mit der Kenntnis von der Bedeutung dieses Hydrolysegleichgewichts für das Verhalten des BF₄-Ions wird die Bildung von Ammoniumborfluorid aus den Lösungen von Fluorammonium und Borsäure verständlich, eine Reaktion, von der BERZELIUS³⁾ sagt: „Es ist bemerkenswert, daß hierbei die Borsäure das Ammoniak austreibt und hier wie eine stärkere Basis wirkt“, wird weiterhin erklärt, daß man Ammoniumborfluorid aus wäßrigem Ammoniak und die Alkaliborfluoride aus verdünntem Alkali enthaltendem Wasser unzersetzt umkrystallisieren kann, daß das Borfluorid-Ion sich aus reiner Borsäure und Ammoniumfluorid in Gegenwart von OH-Ionen bei Zimmertemperatur nicht, auch nicht nach monatelangem Stehen, wie wir fanden, dagegen sogleich beim Erhitzen und bei Gegenwart von H-Ion bildet. Der Ablauf der Reaktion, die BERZELIUS bemerkenswert fand, ist der, daß beim Erwärmen des Gemisches von Ammoniumfluorid und Borsäure Ammoniak entweichen kann, wodurch das Hydrolysegleichgewicht dauernd in Richtung auf die Bildung des BF₄-Ions verschoben werden muß. Leicht einzusehen sind nun auch die Verhältnisse bei Lösungen der

¹⁾ Zbl. 1872, 395.

²⁾ Z. angew. Chem. 38 (1925), 203.

³⁾ Lehrb., 5. Aufl. III (1845), 283.

Erdalkali-Borfluoride: durch die Schwerlöslichkeit der Fluoride dieser Gruppe wird das Hydrolysegleichgewicht ständig in Richtung des unlöslichen Erdalkalifluorids unter Aufzehrung des Borfluorids verschoben, und dies ist neben der auf S. 199 erwähnten optischen Erscheinung der Hauptgrund dafür, daß alle in der älteren Literatur beschriebenen Versuche zur Darstellung z. B. des Ca-Borfluorids mehr oder weniger zu Calciumfluorid geführt haben.

Auch für die quantitative Bestimmung des BF_4 -Ions, etwa zu einer Gehaltsbestimmung wäßriger Borfluorwasserstoffsäure ist die Hydrolyse ihres Anions von entscheidender Bedeutung. Bei dem Versuch einer acidimetrischen Titration, z. B. mit n-Lauge, erhält man mit den gebräuchlichen Indikatoren unscharfe und zurückgehende Farbumschläge, die eine genaue Gehaltsbestimmung unmöglich machen. Nach der vollständigen Neutralisation im Moment des Umschlags entsteht von neuem hydrolytisch H-Ion. Bei Zimmertemperatur verläuft diese Hydrolyse mit so bequemer verfolgbare Geschwindigkeit, daß man sie etwa als Vorlesungsversuch in einfacher Weise sichtbar machen kann. Man löst einige Kristalle eines Alkali-Borfluorids in Wasser auf: nach einiger Zeit hat die Lösung saure Reaktion. Titriert man nun (Methylrot als Indicator) mit 0,1 n-Lauge auf Gelb, dann färbt sich nach einigen Minuten die Lösung infolge weiter fortschreitender Hydrolyse wieder rot, erneuter Laugenzusatz führt wiederum zum Farbumschlag in Gelb, und man kann mehrmals den Farbwechsel zur Beobachtung bringen.

Die genaue Messung des Hydrolysegleichgewichts und aller hier in Betracht kommenden Dissoziationsgleichgewichte wird erlauben, das Verhalten der Säure und ihrer Salze völlig zu übersehen, und sie wird auch die Größenordnung kennen lehren, von der die Löslichkeit eines Borfluorides höchstens sein darf, wenn es zu einer quantitativen Bestimmung von BF_4 verwendet werden soll. Beim Borfluorkalium ist es durch vielfältige Erfahrung erwiesen, daß es, zu 4,63 g/L löslich, nicht in Betracht kommt.¹⁾ Die Löslichkeit des Nitronborfluorids (vgl. S. 220) ist mit 0,0374 g/L nach unserer Bestimmung immer noch 4mal so groß wie die des Nitronnitrats. Die Hydrolysierbarkeit des BF_4 -Ions dazugenommen, ist leicht einzusehen, daß dieser Stoff höchstens im Einzelfall zu sicheren

¹⁾ Auch FUNK und BINDER, die bei der analytischen Charakterisierung der von ihnen dargestellten Borfluoride sich der Bestimmung von BF_4 als KBF_4 bedienen, nennen die damit erhältlichen Resultate „Näherungswerte“. Bei ihnen l. c. auch Literatur.

Werten führen kann, wenn man, wie WILLY LANGE (l. c.) verfährt, für das unter den speziellen Bedingungen des vorliegenden Analysenmediums löslich bleibende, bzw. zersetzte Borfluorid die Korrektur ermittelt. Für beliebige Borfluoride aber eine allgemein gültige analytische Arbeitsweise unter Benutzung des Nitronborfluorids zu geben, geht nicht an, weil von Fall zu Fall die Hydrolysen- und Dissoziationsbedingungen und mit ihnen die nicht fällbaren Mengen BF_4' verschieden sein müssen.

Die Hydrolyse des BF_4' -Ions äußert sich auch im Verhalten der wäßrigen Lösung der freien Säure, die aus diesem Grunde Glas angreift. FUNK und BINDER sagen bei der Beschreibung des von ihnen dargestellten Magnesiumborfluoridheptahydrats, daß die Borfluorwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur Glasgefäße nicht angreift. Wir haben im Anfang unserer Untersuchung uns auch mit dieser Frage beschäftigt und sind zur Feststellung des Gegenteils durch folgende Versuche gelangt.

Wir ließen einen Glasstab einige Zeit in Berührung mit einer Säure von etwa $0,4 \text{ g HBF}_4/\text{cm}^3$ (= etwa 4,3 n.). Zur Kontrolle wurde ein gleicher Glasstab einer etwa 5 n-Salzsäure ausgesetzt. In der Borfluorwasserstoffsäure verlor der Glasstab deutlich an Gewicht, während die Salzsäure nicht einwirkte. Beobachtet wurde bei Zimmertemperatur. Die Glasstäbe wurden jeweils bei 110° getrocknet und dann gewogen. Ein weiterer Versuch, bei dem die Borfluorwasserstoffsäure an Borsäure gesättigt wurde (feste H_3BO_3 als Bodenkörper), sollte die Zurückdrängung der Hydrolyse und damit die Verminderung des Angriffs aufzeigen, und schließlich ein Versuch mit n/1- NaBF_4 -Lösung sollte erweisen, daß die verdünnte Lösung selbst dieses am wenigsten hydrolysierten Borfluorides noch Glas angreift. Unsere Ergebnisse zeigt die Tabelle.

Lösung	Gewichtsverlust des Glasstabs (von 3,5 g Gew.) nach		
	24	48	72 Stunden
Reine 4,3 n- HBF_4	0,0170 g	—	—
dies. + übersch. H_3BO_3	—	0,0024 g	0,0036 g
n/1- NaBF_4	0,0002 g	—	—
5 n-HCl	0	0	0

Wir haben daher stets in Platin- oder in paraffinierten Glas- und Porzellangeräten gearbeitet. Wenn auch die Wirkung z. B. des Na-Borfluorids in wäßriger Lösung äußerst gering ist, so zwingt doch die Rücksicht auf die nach einer Hydrolyse unter Bildung von F^- -Ion mögliche Entstehung von H_2SiF_6 zu größter Vorsicht beim Arbeiten mit Borfluoriden, denn in ihren Löslichkeitsverhältnissen sind die Silicofluoride den Borfluoriden weitgehend ähnlich.

Zusammenfassung.

1. Von Metallsalzen der Borfluorwasserstoffsäure werden durch Beschreibung und Analyse charakterisiert das Thallium(1)borfluorid, und ein Calciumborfluorid-Dihydrat.

2. Von Aquoborfluoriden werden das Tetraquoborfluorid des Strontiums, das Aquoborfluorid des Silbers und die Hexaquosalze von Magnesium, Blei(2), Kupfer(2), Mangan(2), Cadmium, Eisen(2) Nickel(2), und Kobalt(2) beschrieben.

3. Von Komplexsalzen der Borfluorwasserstoffsäure werden beschrieben die Hexammine von Nickel(2), Kobalt(2), Mangan(2), Eisen(2), Cadmium, Kobalt(3) und Chrom(3), das Tetramminborfluorid des Zinks, das Diamminsalz des Silbers und das Hexaharnstoffborfluorid von Chrom(3), die Hexaquoexamethylentetramminborfluoride von Magnesium, Mangan(2), Nickel(2), Kobalt(2), und Pyridineinlagerungsverbindungen von Kupfer- und Silberborfluorid. Es wird hingewiesen auf die Analogie zwischen HBF_4 und den Säuren HClO_4 , HMnO_4 und anderen einbasischen Säuren mit vierzähligem Zentralatom, wie HSO_3F und HCrO_3F , und auf neue Reihen isomorpher Salze.

4. Als Analogon des von HOFMANN und ZEDTWITZ entdeckten Nitrosylperchlorats wird das Nitrosylborfluorid beschrieben.

5. Im Nitronborfluorid wird ein gutes qualitatives Reagens auf BF_4 gezeigt.

6. Als die für das Verhalten der Borfluorwasserstoffsäure und ihrer Salze wichtigste Eigenschaft des BF_4 -Ions wird seine Hydrolysierbarkeit hingestellt. Es wird ihre Bedeutung für das präparative und analytische Arbeiten mit dieser Säure und ihren Salzen erörtert.

Stuttgart, *Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1926.

Die Kondensation des Benzaldehyds bei der Einwirkung von gemischten magnesiumorganischen Verbindungen.

Von A. P. TERENTIEW.

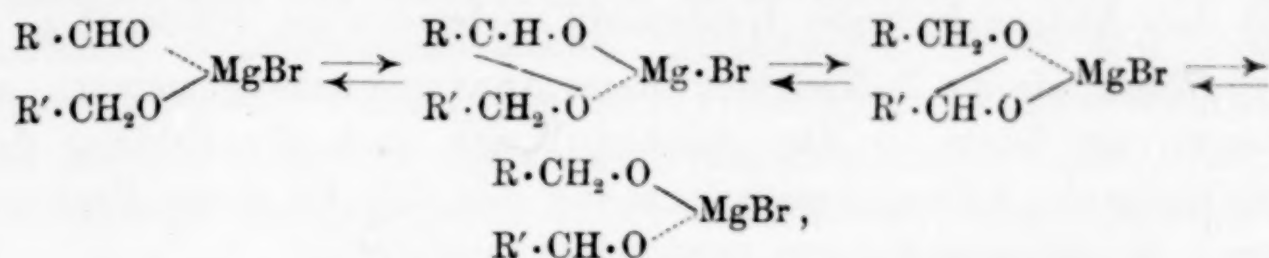
Zahlreiche Untersuchungen von anomalen Reaktionen der gemischten magnesiumorganischen Verbindungen deuten auf die Möglichkeit hin, daß die erste Stufe dieser Einwirkung bei Aldehyden, Ketonen, Estern u. dgl. Komplexe mit einem Magnesiumatom im Zentrum sind. Diese primären, meist unbeständigen Verbindungen unterliegen dann inneren Umwandlungen, die zu verschiedenen Produkten führen. So z. B. bilden sich bei der Einwirkung von Aldehyden und Ketonen als normale Reaktionsprodukte primäre bzw. sekundäre Alkohole; in manchen Fällen aber gestalten sich gewisse anomale Umwandlungsprodukte.

Besonders sorgfältig wurde diese Reaktion in neuester Zeit an aromatischen Aldehyden, speziell dem Benzaldehyd studiert.¹⁾ Bei der Einwirkung von Magnesium-äthyl-bromid auf Benzaldehyd entsteht als gewöhnliches Reaktionsprodukt Äthyl-phenyl-carbinol; gleichzeitig erhält man aber stets in wechselnden Mengen auch Benzylalkohol, Propiophenon und 1,3-Diphenyl-1,3-dioxy-2-methyl-propan. Es war jedoch zu vermuten, daß mit diesen Stoffen noch nicht alle bei dieser Reaktion entstehenden Substanzen erschöpft sind. Die Ausbeute an diesen anomalen Produkten erhöht sich nach MEISENHEIMER wesentlich unter folgenden Bedingungen: 1. Überschuß an Benzaldehyd; 2. erhöhte Temperatur; 3. Ersatz des Äthers als Lösungsmittel durch Benzol.

Die Bildung des Benzylalkohols schreibt MEISENHEIMER der Einwirkung des zuerst entstehenden Magnesiumalkoholats des Äthyl-

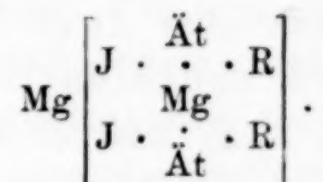
¹⁾ MARSHALL, *Soc.* **107** (1915), 509; MEISENHEIMER, *Ann.* **442** (1925), 180; **446** (1926), 76; HESS, RHEINOLDT, *Ber.* **54** (1921), 2043.

phenyl-carbinols auf den Überschuß an Benzaldehyd zu; diese Reaktion stellt er durch folgende Gleichung dar¹⁾:

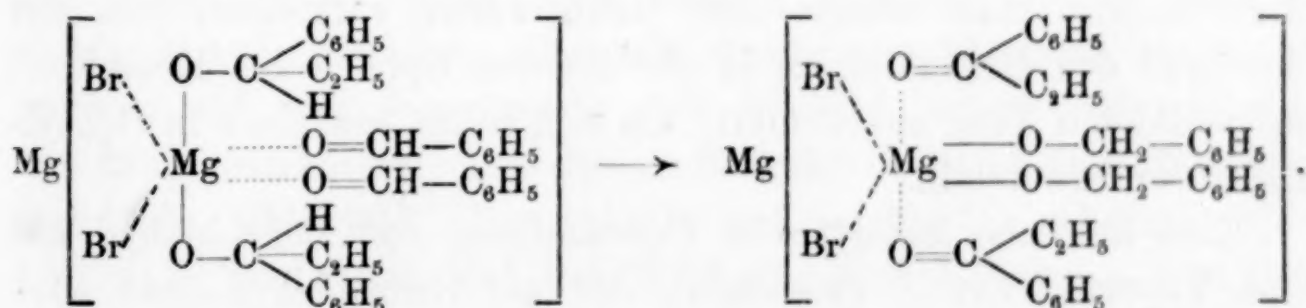


d. h. er nimmt an, daß das Magnesiumalkoholat den Aldehyd zum primären Alkohol reduziert und sich dabei selbst in das Keton verwandelt. Zu dieser Ansicht kam MEISENHEIMER, als er bei der Einwirkung des Magnesiumbromalkoholats von Äthyl-phenyl-carbinol auf Benzaldehyd die beiden erwarteten Produkte, Benzylalkohol und Propiophenon, erhalten hatte. Ein Schema für die Bildung des 1,3-Diphenyl-1,3-dioxy-2-methyl-propans bei dieser Reaktion gibt der Autor nicht.

In meiner Abhandlung „Über die Konstitution der gemischten magnesiumorganischen Verbindungen“²⁾ bin ich zu der Folgerung gekommen, daß man die Struktur dieser Verbindungen durch verdoppelte Formeln erläutern und sie als Komplexe betrachten sollte:



Nach dieser Ansicht müßte die MEISENHEIMER'sche Gleichung auf folgende Weise geschrieben werden:



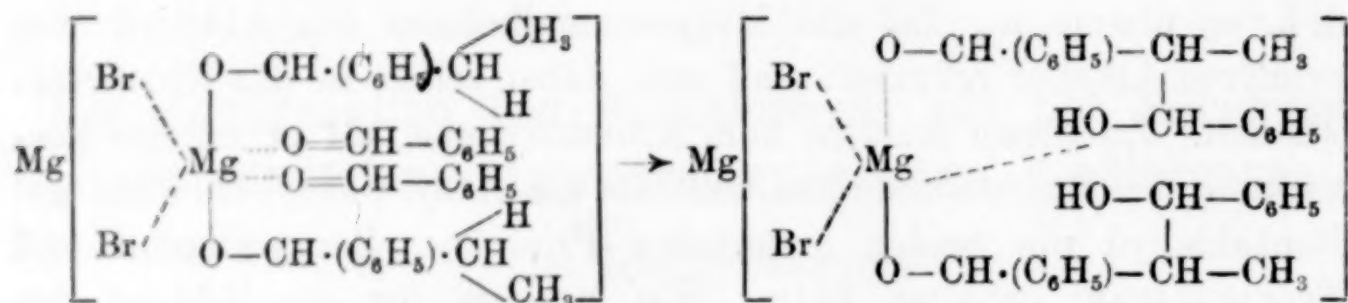
Wie man sieht, entspricht dieses Schema den Bedingungen des Versuches jedoch nur dann, wenn man die Annahme für zulässig hält, daß einzelne Wasserstoffatome der koordinativ miteinander verketteten Komponenten eine eigentümliche Beweglichkeit besitzen und von einer Komponente der inneren

¹⁾ *Ann.* 446 (1926), 79.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 156 (1926), 73.

Sphäre zur anderen sich bewegen können. In diesem Falle müßte man diese Beweglichkeit demjenigen Wasserstoffatom, das mit dem hydroxylhaltigen Kohlenstoff verbunden ist, zuschreiben.

Wenn wir die Zulässigkeit dieser Annahme verallgemeinern, so können wir leicht in der gleichen Weise auch die Bildung des 1,3-Diphenyl-1,3-dioxy-2-methylpropans, das sich bei dieser Reaktion immer in geringen Mengen ausscheidet, erklären:



Diese Erläuterung muß um so zulässiger erscheinen, als es gut bekannt ist, daß sich Wasserstoffatome in α -Stellung zu Hydroxylen durch eine merkbare Beweglichkeit auszeichnen, z. B. bei Kondensation von Alkoholen durch die Alkali- und Erdalkalimetalle.¹⁾

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den obigen Symbolen und denjenigen von MEISENHEIMER besteht darin, daß im letzteren Falle nur ein, im ersteren aber zwei Moleküle Benzaldehyd in der inneren Sphäre koordinativ gebunden sind; diese beiden müssen aber auch, nach unserer Annahme, die Wasserstoffatome gelockert, und darum die Möglichkeit erleichtert haben, miteinander in Reaktion zu treten. Als wahrscheinlichste Form dieser Reaktion sollte die Bildung des Benzylesters der Benzoesäure zu gelten haben; man könnte sich dann weiter vorstellen, daß der Überschuß des Benzaldehyds in der inneren Sphäre des Komplexes den gebildeten Ester substituiert, um sich selbst wiederum in Benzylbenzoat umzuwandeln.

Eine ähnliche katalytische Umwandlung von Benzaldehyd hat schon TISCHTSCHENKO²⁾ ausgeführt, der auf Benzaldehyd (und auch auf andere Aldehyde) mit den Alkoholaten des Aluminiums und Magnesiums bei gewöhnlicher Temperatur einwirkte, wobei sich zeigte, daß schon eine ganz geringe Menge dieser Substanzen bedeutende Massen von Aldehyden fast quantitativ in Ester über-

¹⁾ MARKOWNIKOFF, ZUBOW, *Ж* 21 (1889), 128; *Ber.* 34 (1901), 3246; GUERBET, *A. Ch.* [7] 27 (1902), 102; *Bl.* [3] 27 (1902), 584; NEF, *A.* 318 (1894), 137; TERENTIEW, *Bl.* [4] 35 (1924), 1145.

²⁾ TISCHTSCHENKO, GRIGORIEW, *Ж* 38 (1906), 540, 394.

zuföhren vermag. In den oben zitierten Arbeiten über die anomalen Umwandlungen des Benzaldehyds unter der Einwirkung von gemischten magnesiumorganischen Verbindungen finden sich keine Hinweise auf die Bildung von Benzylbenzoat bei dieser Reaktion. Um diesen Widerspruch aufzuklären, führten wir einen Versuch durch bei welchem das Magnesium-äthylbromid unter einem erheblichen Überschuß an Benzaldehyd, d. h. unter den für die Bildung des Esters günstigsten Bedingungen, zur Einwirkung gelangte.

Beschreibung der Versuche. Zu 115 g Benzaldehyd, der mit dem doppelten Volumen absol. Äther vermischt war, wurde eine filtrierte Lösung von Magnesium-äthylbromid (aus 6,5 g Magnesium und 30 g Äthylbromid) hinzugefügt; es erfolgte eine energische Reaktion, die mit kaltem Wasser etwas gemäßigt wurde. Diese Mischung blieb bei Zimmertemperatur 10 Stunden sich selbst überlassen und wurde dann 4 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis zerlegt und nach teilweiser Neutralisation (10 % ige Schwefelsäure) mit Äther extrahiert. Aus diesem Extrakt ließen sich durch 3malige Destillation unter gewöhnlichem und dann unter vermindertem Druck 19 g einer Flüssigkeit ausscheiden, die unter 750 mm bei 320—325° und unter 15 mm Druck bei 187—195° siedete; dies entspricht dem Verhalten des Benzylbenzoats. Da die Reaktion jedoch keineswegs einheitlich verläuft und es schwierig war, durch Destillation das Benzylbenzoat in ganz reinem Zustande zu erhalten, so wurde diese Fraktion ohne weitere Reinigung weiter verarbeitet. 5 g des Produktes wurden mit methylalkoholischem Kali verseift und die Lösung dann mit Kohlendioxyd gesättigt; hiernach wurde die Mischung durch Erwärmen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und schließlich mit Äther extrahiert. Aus diesem Extrakt ließ sich eine Flüssigkeit vom Sdp. 204—206° (Benzylalkohol — 204,7°) erhalten, $n_4^{20} = 1,5404$; $d_4^{20} = 1,0450$; Mol.-Ref. 32,54; für Benzylalkohol — ber. 32,57.

Aus den Kaliumsalzen im Rückstande wurden mit Schwefelsäure die charakteristischen Kristalle der Benzoesäure (Schmp. 121—122°) ausgeschieden. Die Fraktion 320—325° bestand mithin hauptsächlich aus Benzoesäure-benzylester.

Bei dieser Reaktion war mit Bestimmtheit auch die Bildung von Äthyl-phenyl-carbinol-benzoat zu erwarten, das bei der Einwirkung von Benzylbenzoat auf das Magnesium-brom-alkoholat des Äthyl-phenyl-carbinols entstehen sollte. Wir konnten die Gegenwart dieses Esters infolge der geringen Menge der über 330° siedenden

Fraktion allerdings nicht nachweisen, doch wurde beim Verseifen dieser Reste Benzoesäure ausgeschieden.

Die Bildung von oliphatischen Säureestern bei den GRIGNARD'schen Reaktionen wurde von V. GRIGNARD und M. DUBIEN¹⁾ einmal bei der Einwirkung von Magnesium-bromäthylat auf Butanal bezeichnet. Es ist deshalb zu erwarten, daß solche Umwandlungen immer in gewissem Maße bei der Hauptreaktion der gemischten Magnesiumorganischen Verbindungen stattfinden werden; man kann vermuten, daß einige anomale Produkte bei diesen Reaktionen als Folge solcher Nebenreaktion betrachtet werden könnten.

¹⁾ *Compt. rend.* 177 (1923), 299.

Moskau, Laboratorium für organische und analytische Chemie der Universität I.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1926.

Verhalten von Wasserglaslösung bei der Schnelldialyse.

Von A. GUTBIER† und H. BRINTZINGER.

Mit 6 Figuren im Text.

TH. GRAHAM'S Angabe¹⁾, daß das „lösliche kieselsaure Natron“ leicht und vollständig wie Natriumsulfat durch Pergament diffundiere, ist unmittelbar noch nicht nachgeprüft oder bestätigt worden.

E. JORDIS²⁾ hat allerdings mitgeteilt, daß er nach achtwöchentlicher Dialyse von 10,3 %iger Wasserglaslösung³⁾ eine noch 0,4 % Silicium(IV)-oxyd enthaltende Flüssigkeit⁴⁾ auf dem Dialysator vorgefunden habe, und später berichtet⁵⁾, daß „beim Dialysieren einer Wasserglaslösung vorwiegend Alkali herausdiffundiert und Kieselsäure sich anreichert“, aber gleichzeitig betont, daß „immer auch Kieselsäure mitdialysiert in zeitlich abnehmender Menge“, und G. LINCK und W. BECKER⁶⁾ haben mit Hilfe des Schnelldialysators⁷⁾ „ein Kieselsäuresol aus verdünntem Natronwasserglas hergestellt, das schließlich 0,79 % Kieselsäure und 0,059 % Natriumoxyd enthielt“. Endlich weisen wir in diesem Zusammenhang auch noch auf die nach Beendigung unserer Versuche erschienene Abhandlung von H. FREUNDLICH und H. COHN⁸⁾ hin, die die Eigenschaften „alkalischer Kieselsäuresole“ studiert, und gefunden haben, daß das kolloide System proportional dem Alkaligehalt durch Pergament- und Kolloidummembranen dialysierbar wird. Wenn auch die zur vollständigen Dialysierbarkeit notwendigen Alkalikonzentrationen durchweg etwas

¹⁾ *Lieb. Ann.* 121 (1862), 1.

²⁾ *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 678.

³⁾ $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$.

⁴⁾ Der Alkaligehalt des Endprodukts ist nicht angegeben.

⁵⁾ *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 296.

⁶⁾ *Chemie der Erde* 2 (1925), 4.

⁷⁾ *Ber.* 55 (1922), 1518; *Chem.-Ztg.* 47 (1923), 109; *Biochem. Ztschr.* 169 (1926), 427; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 157 (1926), 345.

⁸⁾ *Kolloid-Zeitschr.* 29 (1926), 28.

höher lagen, so stimmten doch die Minimalkonzentrationen an Alkali, bei denen zuerst vollständige Dialysierbarkeit beobachtet werden konnte, mit den Alkalikonzentrationen, bei denen das Sol nicht mehr koagulierbar war und bei denen die Depression der Alkalileitfähigkeit aufhörte, ungefähr überein.

Nach einer mit Herrn Geh. Rat Prof. Dr. R. WILLSTÄTTER getroffenen Vereinbarung werden, wie im Hinblick auf verschiedene an uns gerichtete Anfragen mitgeteilt werden möge, im Jenaer Laboratorium die Systeme Silicium(IV)-oxyd/Wasser und Aluminiumoxyd/Wasser ganz im Sinne der mit G. F. HÜTTIG, G. LINCK und H. DÖBLING ausgeführten Arbeiten über den Pandermit¹⁾ und über das System Zinn(IV)-oxyd/Wasser²⁾ durchforscht. Diese Studien, an denen sich in engster Zusammenarbeit mit uns das nunmehr Herrn Professor Dr. HÜTTIG unterstellte Laboratorium für anorganische Chemie der deutschen Technischen Hochschule Prag beteiligen wird, nehmen noch längere Zeit in Anspruch und erfordern mancherlei Nebenuntersuchungen, wie die vorliegende Arbeit eine ist.

Es war von vornherein recht wenig wahrscheinlich, daß GRAHAM's oben zitierte Angabe den Tatsachen endgültig entsprechen würde, denn sonst wären LINCK's schöne Untersuchungen über „Die weiße Schreibkreide und ihre Feuersteine“³⁾ nicht durchführbar gewesen.

Man weiß trotz zahlreicher Experimentalarbeiten und noch zahlreicherer Abhandlungen leider noch nicht viel Positives über die Natur der Wasserglaslösungen. Als experimentell durchaus gesicherter Bestand der Kenntnisse aber darf gelten einerseits die Tatsache, daß die in Wasserglaslösungen vorhandenen Alkalisilicate mit der durch den Verlauf einer Dialyse gegebenen Verringerung der Hydroxylionenkonzentration Hydrolyse in weitgehendem Maße erleiden, und andererseits der Schluß, den F. KOHLRAUSCH⁴⁾ als Ergebnis seiner höchst zuverlässigen physikalisch-chemischen Messungen gezogen hat, daß nämlich „die Kieselsäure nur bis zu der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O}, 2\text{SiO}_2$ eine chemische Verbindung mit dem Natrium eingeht, und daß die weitere Kieselsäure unwirksam (nicht elektrolitisch, kolloid?) gelöst ist“.

¹⁾ *Z. f. Elektrochem.* **32** (1926), 79.

²⁾ *Ber.* **59** (1926), 1232.

³⁾ *Kolloid-Zeitschr.* **33** (1923), 294; *Chemie der Erde* **2** (1925), 1.

⁴⁾ *Z. physik. Chem.* **12** (1893), 773.

Nachdem wir in dem Schnelldialysator und namentlich in seinem neuen Modell über eine Apparatur verfügen, die den anderen Dialysiervorrichtungen gegenüber ganz besondere und auffallende Vorteile aufweist und bei größtem Wirkungsgrad auch exakte Entnahme von Analysenproben gewährleistet, haben wir das Verhalten von Wasserglaslösungen zweierlei chemischer Art von solchen, in denen das Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,3$ herrschte, und von solchen, in denen es $1 : 1,05$ war — und zum unmittelbaren Vergleich auch das Verhalten von Natriumsulfatlösungen bei der Schnelldialyse, und zwar bei konstanter Temperatur von 20° studiert.

Das Resultat dieser unserer zahlreichen Versuche ist, daß GRAHAM's Angabe auf einem Irrtum beruht, und daß dagegen die Befunde von LINCK und BECKER sich jederzeit reproduzieren lassen. GRAHAM hat wahrscheinlich nur qualitative Prüfungen im Außenwasser angestellt und quantitative Bestimmungen an Proben des Dialysatorinhalts nicht durchgeführt; er hat wohl auch den Verlauf der Dialyse, aus der er seine Angabe ableitete, nicht lange genug verfolgt.

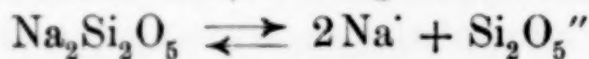
Es ergab sich, daß Natriumsulfat durchaus das normale Verhalten zeigt, das in Wasser gelöste und hydrolytisch nicht beeinflussbare Elektrolyte bei der Dialyse aufweisen: Natrium- und Sulfation passieren die Pergamentmembran in äquivalenten Mengen.

Und es ergab sich weiter, daß Wasserglas sich bei der Dialyse unter gleichen äußeren Bedingungen und bei gleicher, auf den Natriumgehalt abgestimmter Konzentration durchaus anders verhält: Schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit, dann nämlich schon, wenn mit Aussicht auf Erfolg zum erstenmal überhaupt eine Probe zur Analyse entnommen werden kann, wenn der qualitative Nachweis von Silicium(IV)-oxyd im Außenwasser gelingt und wenn quantitative Bestimmungen einwandfrei ergeben, daß der Gehalt der Innenflüssigkeit an Silicium(IV)-oxyd infolge Diffusion abgenommen hat, schon dann ist der Dialysatorinhalt an Natrium- und Hydroxylion weit stärker verarmt, als es unter normalen Umständen, d. h. wenn alle Bestandteile in den der Zusammensetzung der Wasserglaslösung entsprechenden Mengen gleichmäßig durch die Pergamentmembran wandern würden, jemals der Fall sein könnte. Je länger die Dialyse fortgesetzt wird, in um so stärker ausgeprägtem Maße eilen Natrium- und Hydroxylion dem anderen Bestandteil der Wasserglaslösung durch die Membran voraus; sie diffundieren vielfach auch dann noch in geringen, der quantitativen Bestimmung aber noch zugäng-

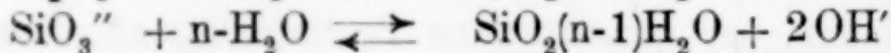
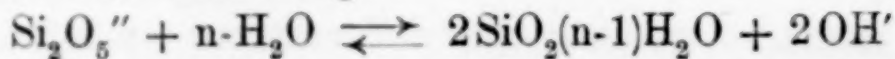
lichen Mengen in das Außenwasser, wenn stundenlang schon der Gehalt der Innenflüssigkeit an Silicium(IV)-oxyd eine Änderung nicht mehr erfahren hat. Während keines der auch bei Verwendung des Schnelldialysators doch ziemlich geraume Zeit in Anspruch nehmenden Versuche ist Ausflockung oder Gelatinieren des Dialysatorinhalts beobachtet worden. Wenn die Dialyse schließlich zum Stillstand gekommen ist, liegen Systeme vor, die neben kolloidem Silicium(IV)-oxydhydrat — und neben Spuren der etwa in Wasserglas von vornherein vorhandenen Verunreinigungen, wie Eisen- und Aluminiumoxydhydrat — unter allen Umständen noch geringe, durch die Dialyse nicht mehr entfernbare Mengen von Natriumoxydhydrat enthalten und eine nach der alkalischen Seite hin liegende Wasserstoffionenkonzentration aufweisen. Bei den aus dem einen unserer Präparate erhaltenen Systemen hat sich das Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von anfangs 1:2,3 durchschnittlich auf 1:rund 200, in einem Falle auch bis auf 1:398 verschoben; bei diesem letzten Versuch wurde in der Ausgangsflüssigkeit $p_{\text{H}} = 12,47$, im Endprodukt $p_{\text{H}} = 10,2$ gemessen. Nach der Entnahme aus dem Dialysator halten sich die kolloiden Systeme noch kurze Zeit ohne Veränderung; sie flocken schließlich nach und nach aus, gelatinieren aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Von einer vollständigen Diffusion der im Wasserglas vorhandenen Natriumsilicate kann also keine Rede sein.

Ohne den Tatsachen, die sich aus der eingehenden Durchforschung des Systems Silicium(IV)-oxyd/Wasser ergeben werden, irgendwie vorgreifen zu wollen — eine Mitteilung über die Schnelldialyse von Kieselsäure wird demnächst in dieser Zeitschrift von H. BRINTZINGER veröffentlicht werden —, nehmen wir zur Erklärung der geschilderten Vorgänge an, daß entsprechend KOHLRAUSCH's Bestimmungen in den basisch reagierenden Flüssigkeiten tatsächlich Silikationen verschiedener Art, z. B. gebildet nach:



vorhanden sind und durch jede Membran zu diffundieren vermögen, solange noch genügend hohe Hydroxylionenkonzentration herrscht. Die, wie experimentell nachgewiesen, schnell eintretende Verarmung des Dialysatorinhalts an Hydroxyl- und Natriumion bedingt Hydrolyse im Sinne der Gleichungen:



und somit Bildung von Silicium(IV)-oxydhydrat¹⁾, das zunächst in hochdispenser Form vorliegt, alsbald aber, zumal ja das als Peptisationsmittel wirkende Hydroxylion andauernd und mit großer Geschwindigkeit durch die Membran abwandert, zu altern beginnt und über alle Phasen des kolloiddispersen Zustands hinweg von der zunächst noch leicht diffundierbaren bis zu der infolge Teilchenvergrößerung Pergament nicht mehr passierenden Form übergeht. Und da es sich bei allen diesen Vorgängen um die Entstehung einer kolloiden Lösung handelt, muß der für die Existenz und für die Konstitution des gebildeten Sols verantwortliche Elektrolyt — wir wollen ihn nicht, wie JORDIS²⁾, als „Solbildner“, auch nicht, wie J. DUCLAUX³⁾, als „aktiven Elektrolyten“ bezeichnen, sondern ihn, was uns richtiger erscheint, „Konstitutionselektrolyt“⁴⁾ nennen —, im vorliegenden Fall also Natriumoxydhydrat⁵⁾, in entsprechender Menge von der kolloiddispersen Phase adsorbiert, im System verbleiben.

Die Forderungen, die die hier entwickelten Anschauungen in sich schließen, werden durch die Ergebnisse unserer Versuche durchaus erfüllt.

Experimenteller Teil.

Von den Ausgangsmaterialien war das hauptsächlich benutzte Präparat I eine schwach carbonathaltige MERCK'sche Natriumsilicatlösung mit 11,68 % Na_2O , 26,05 % SiO_2 und 0,03 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.⁶⁾ Das Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ entsprach mit 1:2,3 annähernd dem eines Silicats $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ mit 1:2,0. — Um auch unter den für ein Silicat Na_2SiO_3 geltenden Bedingungen arbeiten zu

¹⁾ Wir lassen vorläufig unentschieden, ob bei dieser Hydrolyse nicht etwa doch primär eine „Kieselsäure“ entstehen und in molekular- bzw. iondispenser, also ebenfalls leicht durch Membranen diffundierbarer Lösung vorliegen könnte. Sicher aber glauben wir annehmen zu müssen, daß eine solche „Kieselsäure“, wenn überhaupt, so doch nur vorübergehend existenzfähig sein kann und sich mit großer Geschwindigkeit in Silicium(IV)-oxydhydrat, $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, verwandeln muß.

²⁾ Sitzungsber. physikalisch-mediz. Sozietät Erlangen 36 (1904), 47.

³⁾ *Journ. chim. phys.* 5 (1907), 29.

⁴⁾ Ich habe diese Bezeichnung JORDIS schon im Jahre 1905 vorgeschlagen.

⁵⁾ Vgl. hierzu auch die kürzlich veröffentlichte Arbeit von M. R. MEHROTRA und N. R. DHAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 155 (1926) 298.

⁶⁾ Ein sonst in käuflichen Wasserglaslösungen angetroffener und auch bestimmbarer Sulfatgehalt war in dem Präparat nicht nachzuweisen,

können, haben wir ein Präparat II aus Bergkristallpulver¹⁾ und KAHLBAUM'schem Na_2CO_3 erschmolzen. Die aus der Masse bereitete Flüssigkeit enthielt Na_2O und SiO_2 im Verhältnis 1:1,05 und als Verunreinigung²⁾ nur eine Spur von Al_2O_3 . — Das Natriumsulfat war ein MERCK'sches Präparat.

Die Versuche sind bei 20° durchgeführt worden. Wir konnten den thermokonstanten Raum des Laboratoriums mitbenutzen, der dank seiner vortrefflichen Einrichtung Gewähr dafür bietet, daß auch nachts Temperaturschwankungen über $\pm 0,5^\circ$ ausgeschlossen sind.

Allgemein — die besonderen Versuchsbedingungen werden bei den einzelnen Reihen angegeben — wurden aus den Präparaten mit reinem Wasser Flüssigkeiten von geeigneter, analytisch kontrollierter Konzentration bereitete und von diesen sogleich je 1000 oder 500 cm³ der Schnelldialyse gegen destilliertes Wasser unterworfen. Wir haben den Schnelldialysator auf 125 Umdrehungen in der Minute eingestellt, als Membran das „Pergamentpapier zur Dialyse C 155:100“ der Firma Schleicher und Schüll benutzt, die „spezifische Oberfläche“³⁾ der Membran bei 1000 cm³ Flüssigkeit zu 0,73, bei 500 cm³ zu 0,83 ermittelt und ihre außerordentlich geringe Änderung auch bei sehr lang andauernden Versuchen bestätigt. Das Außenwasser wurde ausnahmsweise tagsüber nicht ständig, sondern entweder alle 60 oder alle 120 Minuten erneuert; während der Nacht aber strömte es ununterbrochen und zwar stündlich 1 Liter, durch die Apparatur. Die Niveaudifferenz zwischen Innen- und Außenflüssigkeit betrug 1 cm. Wir entnahmen dem Dialysatorinhalt in gewissen Zeitabschnitten Analysenproben und prüften bei jedem Wasserwechsel das Außenwasser qualitativ auf alle in Betracht kommenden Bestandteile.

¹⁾ Wir verdanken dieses der Güte des Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Dr. h. c. G. LINCK.

²⁾ Die Fremdstoffe begleiten beide Präparate während der ganzen Verarbeitung. Es wird nicht weiter erwähnt werden, daß die genannten Verunreinigungen bei jeder einzelnen Analyse vorgefunden und abgesondert worden sind.

³⁾ Anlässlich dieser Arbeit beobachtete H. BRINTZINGER, daß die Dialysiergeschwindigkeit wesentlich von der für jeden Kubikzentimeter der zu dialysierenden Flüssigkeit zur Verfügung stehenden Membranfläche abhängt und nannte dieses Verhältnis cm²/cm³ „spezifische Oberfläche“. In der vor kurzem in dieser Zeitschrift mit R. FAHR veröffentlichten Beschreibung eines neuen Modells des Schnelldialysators wurde leider vergessen hierauf besonders hinzuweisen.

Die Maßanalysen sind unter Verwendung von Methylorange als Indicator mit 0,1 bzw. 0,01 n-Lösungen, die Natriumbestimmungen durch Wägung von Na_2SO_4 und die SO_4 -Bestimmung teils nach dem Verfahren von F. RASCHIG¹⁾, teils durch Wägung von BaSO_4 bewerkstelligt worden. Zu den SiO_2 -Bestimmungen diente die als zuverlässig erkannte²⁾ Methode von E. JORDIS und W. LUDEWIG³⁾; die gewogenen Glühprodukte wurden mit H_2F_2 abgeraucht. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration endlich erfolgte mit Hilfe des Apparats von H. LÜERS.⁴⁾

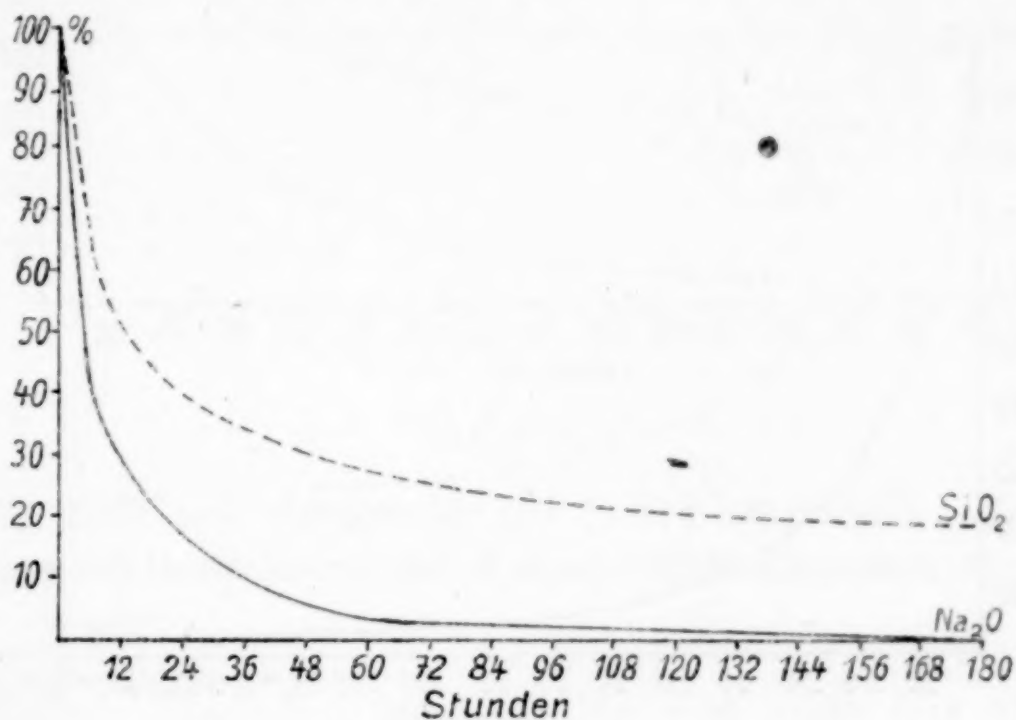


Fig. 1.

Wir geben die Resultate der Hauptversuche, und zwar der besseren Übersichtlichkeit halber, in Form von Kurvenbildern an und bemerken zu den einzelnen Reihen, bei deren erster das Präparat II, bei deren übrigen das Präparat I zur Verwendung gelangte, kurz nur noch folgendes.

1. Reihe (Fig. 1): Bei der 1,3516 g Na_2O und 1,3800 g SiO_2 in 100 cm³ ⁵⁾ enthaltenden Wasserglaslösung (1000 cm³) waren nach 144 (180) Stunden 99,54 % des Na_2O und 81,45 % des SiO_2 durch die Membran gewandert. Die schließlich verbleibende Flüssigkeit

¹⁾ Z. angew. Chem. 16 (1903), 617, 818; 19 (1906), 331.

²⁾ A. GUTBIER und L. BIRCKENBACH, Praktische Anleitung zur Gewichtsanalyse.

³⁾ Z. anorg. Chem. 47 (1905), 180.

⁴⁾ Biochem. Ztschr. 171 (1926), 119.

⁵⁾ Die in Klammern stehenden Zahlen geben die Schlußkontrollzeiten für die Beendigung der Dialysen an.

war klar, aber infolge eines geringen Gehalts an organischer, aus der Pergamentmembran aufgenommener Substanz¹⁾ schwach gelblich und enthielt für 100 cm³ noch 0,0063 g Na₂O und 0,25 g SiO₂. Das Molverhältnis Na₂O:SiO₂ hatte sich also von ursprünglich 1:1,05 auf 1:42,5 umgestellt.

2. Reihe (Fig. 2): Die Ausgangsflüssigkeit wies für 100 cm³ einen Gehalt von 0,3193 g Na₂O und 0,7110 g SiO₂ auf und gab (1000 cm³) in 216 (240, 264) Stunden 99,71 % vom Na₂O und 74,82 % vom SiO₂ an das Außenwasser ab. In dem klaren und

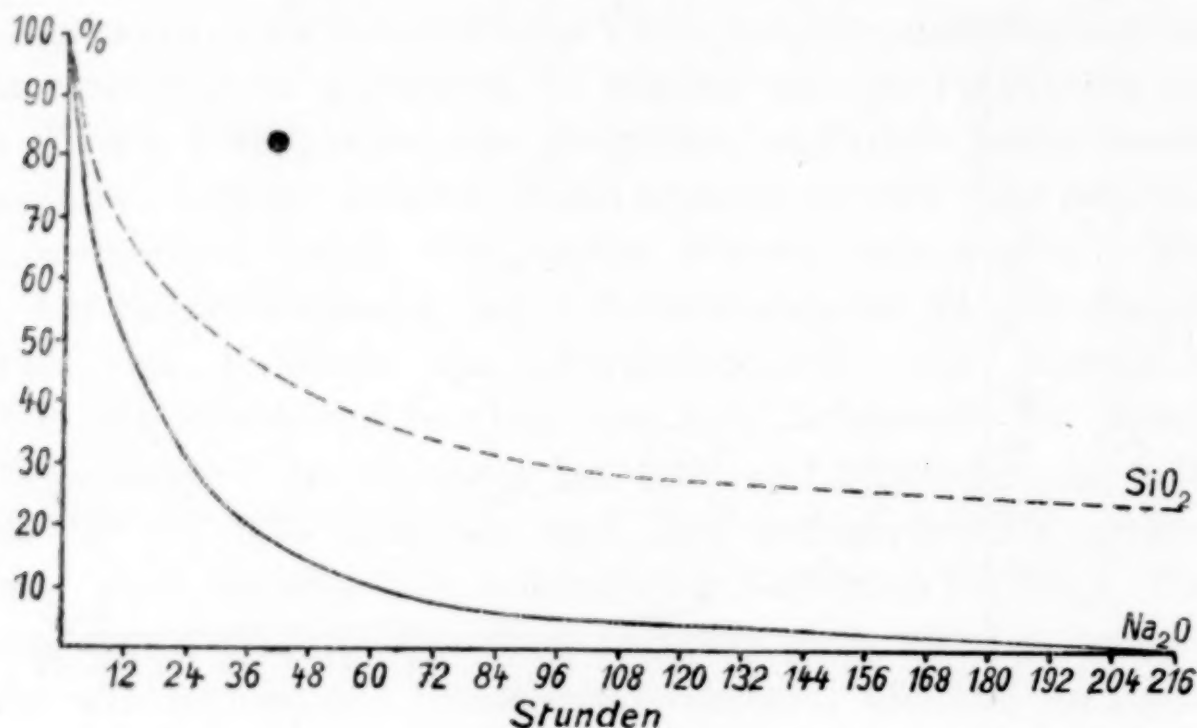


Fig. 2.

ausnahmsweise farblosen Endsystem fanden sich 0,0010 g Na₂O und 0,1790 g SiO₂ für 100 cm³ vor. Das Molverhältnis Na₂O:SiO₂, ehemals = 1:2,3, betrug nunmehr 1:184.

3. Reihe (Fig. 3): Aus der 0,6076 g Na₂O und 1,3500 g SiO₂ in 100 cm³ enthaltenden Wasserglaslösung (1000 cm³) diffundierten im Verlauf von 324 (348, 372) Stunden 99,59 % des Na₂O und 72,15 % des SiO₂ durch das Pergament. Der Dialysatorinhalt war klar, aber aus dem oben angegebenen Grund schwach gelblich und ergab für 100 cm³ bei der Analyse 0,0025 g Na₂O und 0,3760 g SiO₂. Auf 1 Mol Na₂O kamen jetzt 193 Mole SiO₂ gegen 2,3 zu Beginn.

4. Reihe (Fig. 4): Hier enthielt die Versuchslösung 0,3224 g Na₂O und 0,7160 g SiO₂ in 100 cm³. Sie gab (500 cm³) innerhalb 168 (192) Stunden 99,81 % des Na₂O und 67,60 % des SiO₂ an das

¹⁾ Über diese Erscheinungen wird demnächst besonders berichtet werden.

Außenwasser ab und lieferte ein klares, fast farbloses System, bei dessen Schlußanalyse 0,0006 g Na_2O und 0,2320 g SiO_2 für 100 cm^3 vorgefunden wurden. Das Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, ursprünglich

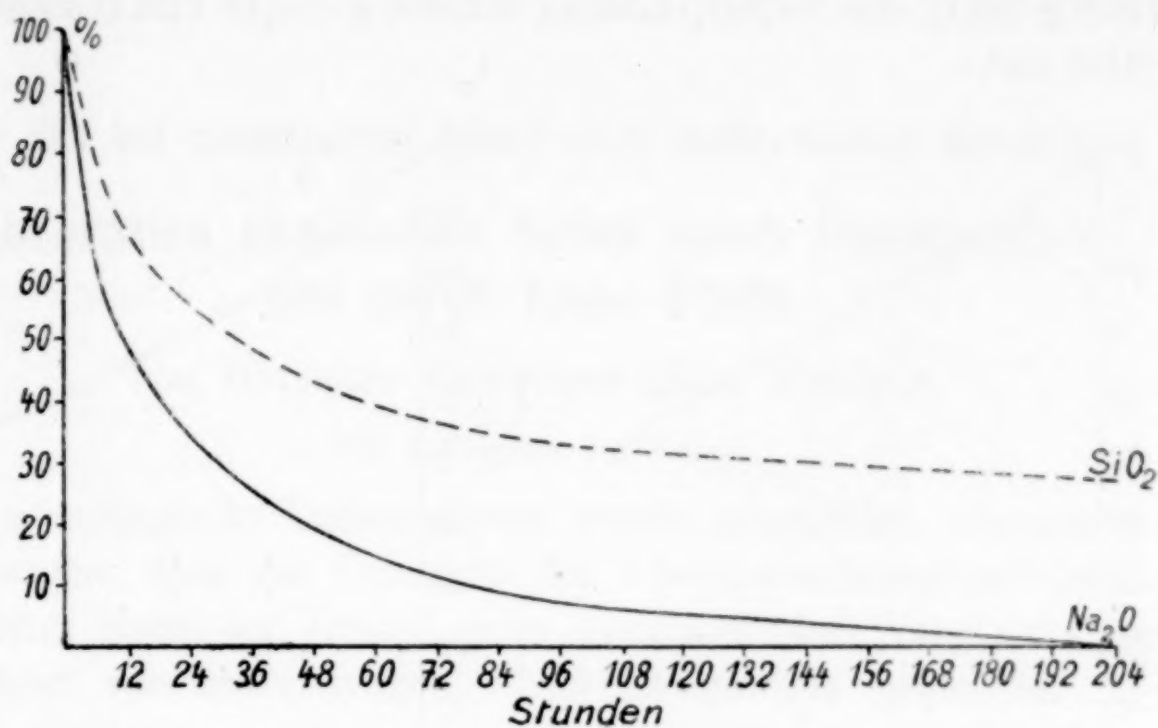


Fig. 3.

= 1:2,3, hatte sich demgemäß auf 1:398 umgestellt. Die täglich vorgenommene Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration lieferte folgende Werte:

Stunden nach Beginn der Dialyse	0	24	48	72	96	120	144	168	192
PH	12,47	11,67	11,58	11,48	11,04	10,60	10,36	10,20	10,20

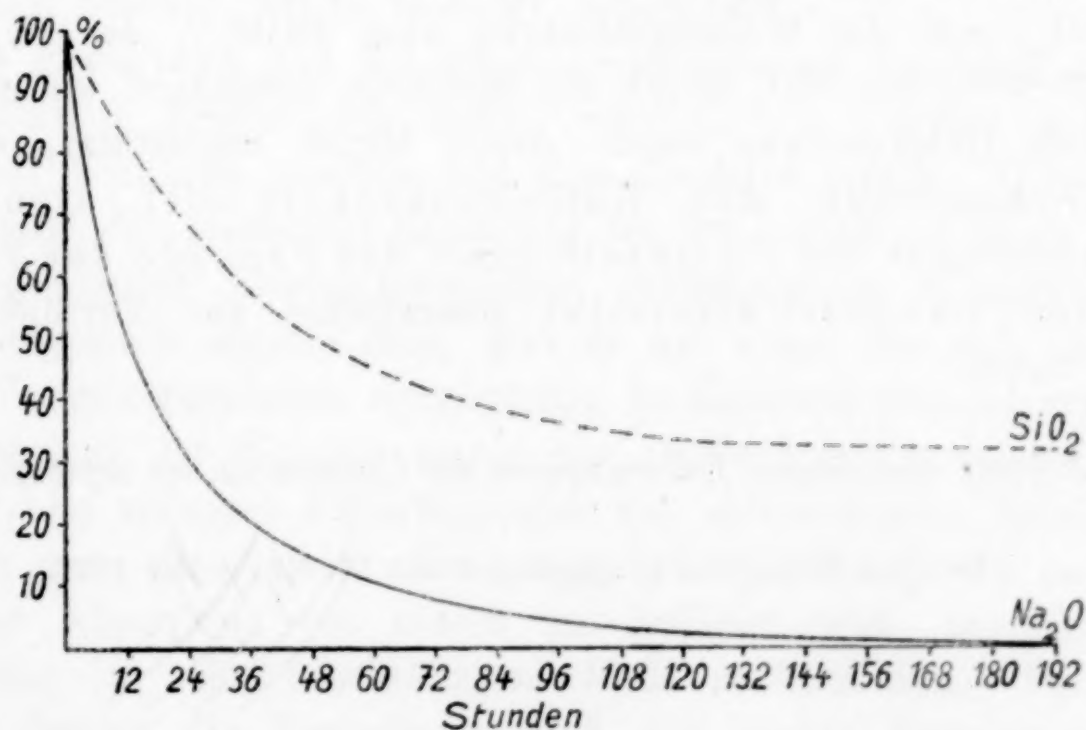


Fig. 4.

5. Reihe (Fig. 5a und b): In dieser Reihe sind vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von Wasserglas- und von

Na_2SO_4 -Lösung angestellt worden, und zwar waren die Versuchsfüssigkeiten so aufeinander abgestimmt, daß ihr Gehalt an Na_2O gleich war: Die Wasserglaslösung enthielt 0,3100 g Na_2O und 0,7090 g SiO_2 , die Na_2SO_4 -Lösung 0,3098 g Na_2O und 0,3999 g SO_3 in 100 cm^3 .

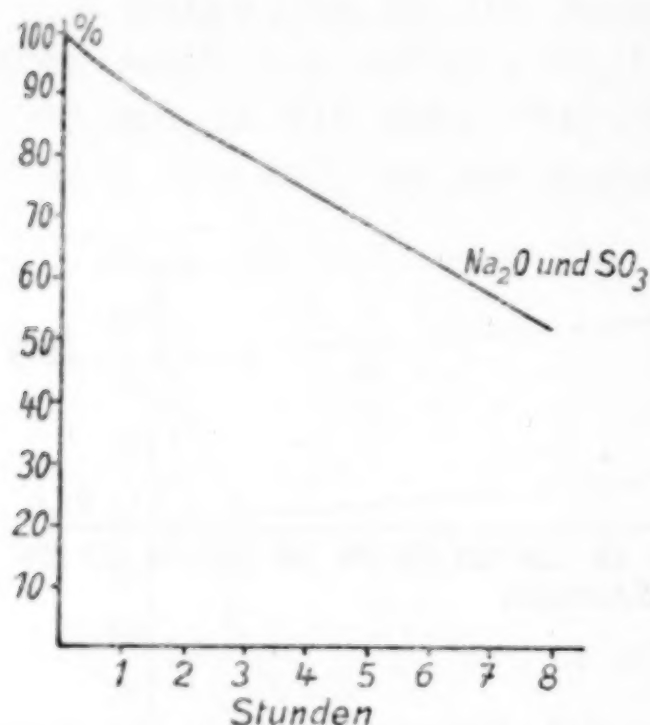


Fig. 5a.

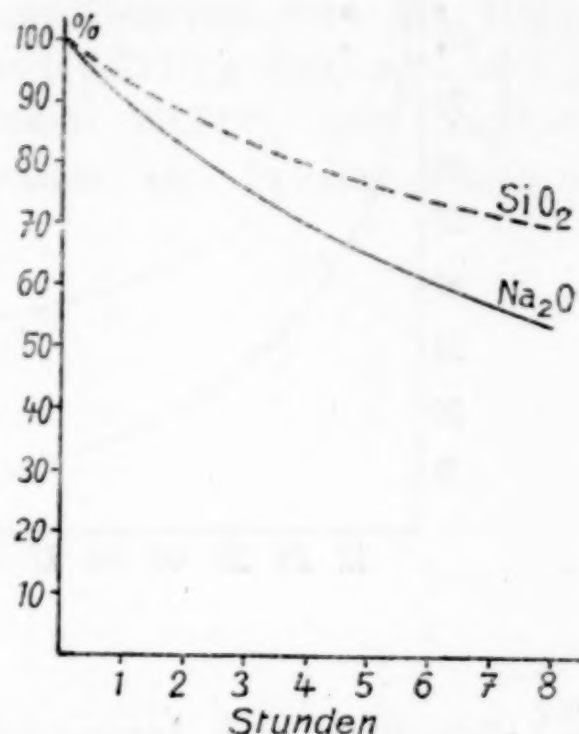


Fig. 5b.

Es genügt, wenn wir abgekürzte Kurvenbilder geben und mitteilen, daß nach den Analysen der Innenflüssigkeiten im Verlauf von 8 Stunden von der Na_2SO_4 -Lösung 47,78 % des Na_2O und 47,77 % des SO_3 , von der Wasserglaslösung aber 46,00 % des Na_2O und nur 30,89 % des SiO_2 durch die Membran diffundiert waren.

Die Untersuchung wurde durch Mittel unterstützt, die der Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und die Gesellschaft der Freunde der Thüringischen Landes-Universität freundlichst zur Verfügung gestellt haben.

Jena, Chemisches Laboratorium der Universität, im September 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1926.

Über die bei chemischen Reaktionen auftretenden Nebel. IV.

Absorption chemischer Nebel durch Flüssigkeiten und durch feste Stoffe.

Von HEINRICH REMY und HANS FINNERN.

Mit 4 Figuren im Text.

Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt einerseits zu dem Zwecke, über die Ursachen der Absorptionseigentümlichkeiten chemischer Nebel auf Grund eines systematischen Vergleichs ihres Verhaltens verschiedenartigen Absorptionsmitteln gegenüber Klarheit zu gewinnen, andererseits mit dem Ziel, die zweckmäßigsten Bedingungen für die Entfernung von bei chemischen Reaktionen als störende Beimengung auftretenden Nebeln kennen zu lernen. Die Messungen wurden sowohl an trockenen wie an feuchten Nebeln angestellt, da sich diese, wie früher gefunden war¹⁾, verschieden verhalten, und wurden, um von der speziellen Natur des die Nebel bildenden Stoffes unabhängig zu sein, mit zwei verschiedenen Stoffen: NH_4Cl und SO_3 ausgeführt.

Die Erwartung, daß bei einem systematischen Vergleich Regelmäßigkeiten in Erscheinung treten würden, die Schlüsse auf die Natur der Vorgänge zuließen, hat sich durchaus erfüllt. Unter den Hypothesen, die bisher zur Erklärung der den Nebeln in ihrem Verhalten gegenüber Absorptionsmitteln zukommenden Eigentümlichkeiten aufgestellt worden sind, gibt es nur eine, die sich als mit unsern Versuchsergebnissen durchgängig im Einklang stehend erweist.

Während des Krieges wurde die Beobachtung gemacht, daß die üblichen körnigen Filterfüllungen wie aktive Kohle, Bimsstein, Diatomit usw., die für sich oder mit geeigneten Chemikalien imprägniert zur Absorption von Gasen gut befähigt sind, nebelförmige Stoffe nur in sehr beschränktem Maße zurückhalten. H. PICK äußerte damals die Vermutung, daß der leichte Durchtritt von

¹⁾ H. REMY, *Z. f. Elektrochem.* 28 (1922), 467; H. REMY und K. RUHLAND, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 139 (1924), 51.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 159.

Nebeln durch solche Filter darauf beruhe, daß die Nebelteilchen infolge ihrer geringen Eigenbewegung nur schwer mit den Absorptionsmitteln bzw. den Filterstoffen in Berührung gelangen, während die hohe Geschwindigkeit der Gasmoleküle günstigere Bedingungen hierfür schafft.¹⁾ Diese Anschauung wurde dann auch zur Erklärung der schon lange bekannten Tatsache herangezogen, daß man einen Salmiaknebel in Luftblasen leicht durch Wasser hindurchperlen lassen kann.²⁾

Neuerdings ist die Beziehung zwischen Filterporendurchmesser und Beweglichkeit von Gas- und Nebelteilchen auf Veranlassung PICKS durch H. ENGELHARD³⁾ genauer nach der quantitativen Seite hin verfolgt worden. Dabei hat sich eine volle Bestätigung der PICK'schen Anschauungen auf diesem Gebiete ergeben.

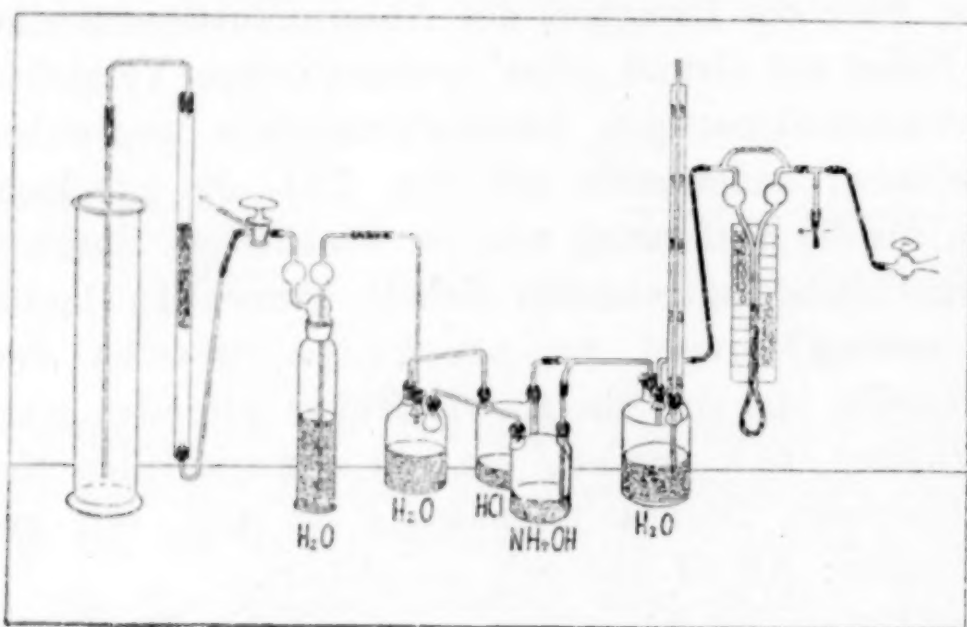


Fig. 1. Absorptionsmessung an feuchten Salmiaknebeln.

Aus unseren Versuchen geht nun hervor, daß diese Anschauungen ganz allgemein für die Erklärung der Absorptionseigentümlichkeiten chemischer Nebel fruchtbar gemacht werden können. Denn, wie im Versuchsteil im einzelnen gezeigt werden wird, lassen sich die Gesetzmäßigkeiten, die sich bei unserer Untersuchung ergeben haben, durchweg befriedigend auf Grund der Vorstellung erklären, daß das Verhalten der Nebel Absorptionsmitteln und Filtern gegenüber maßgebend durch die schwere Beweglichkeit der Nebelteilchen bestimmt wird.

¹⁾ Vgl. ULLMANN'S *Enz. d. techn. Chemie* 10 (1922), 115.

²⁾ H. FREUNDLICH, *Capillarchemie*, 2. Aufl. (1922), 1084.

³⁾ *Z. f. Elektrochem.* 31 (1925), 590. Über die Bedingungen für die Absorption von Gasen durch körnige Filter vergl. auch W. MECKLENBURG, *Z. f. Elektrochem.* 31 (1925), 488.

Die schwere Beweglichkeit der Nebelteilchen ist also als allgemeine Ursache für die Eigentümlichkeiten der Nebel anzusprechen, und sie wiederum ist durch die Teilchengröße der Nebel bedingt.

Damit ergeben sich die chemischen Besonderheiten der Nebel in ähnlicher Weise als Folge ihrer Teilchengröße, wie die typischen Eigenschaften der Kolloide durch deren Teilchengröße bedingt sind. Die feuchten chemischen Nebel und auch ein Teil der trockenen gehören nicht zu den kolloid-dispersen Systemen, wenn man die letzteren auf Grund des Bereichs der Teilchengröße definiert, der für das typische Verhalten der Kolloide in flüssigen Dispersionsmitteln charakteristisch ist. Bei den Nebeln gibt es aber einen anderen charakteristischen Bereich der Teilchengröße, dessen obere

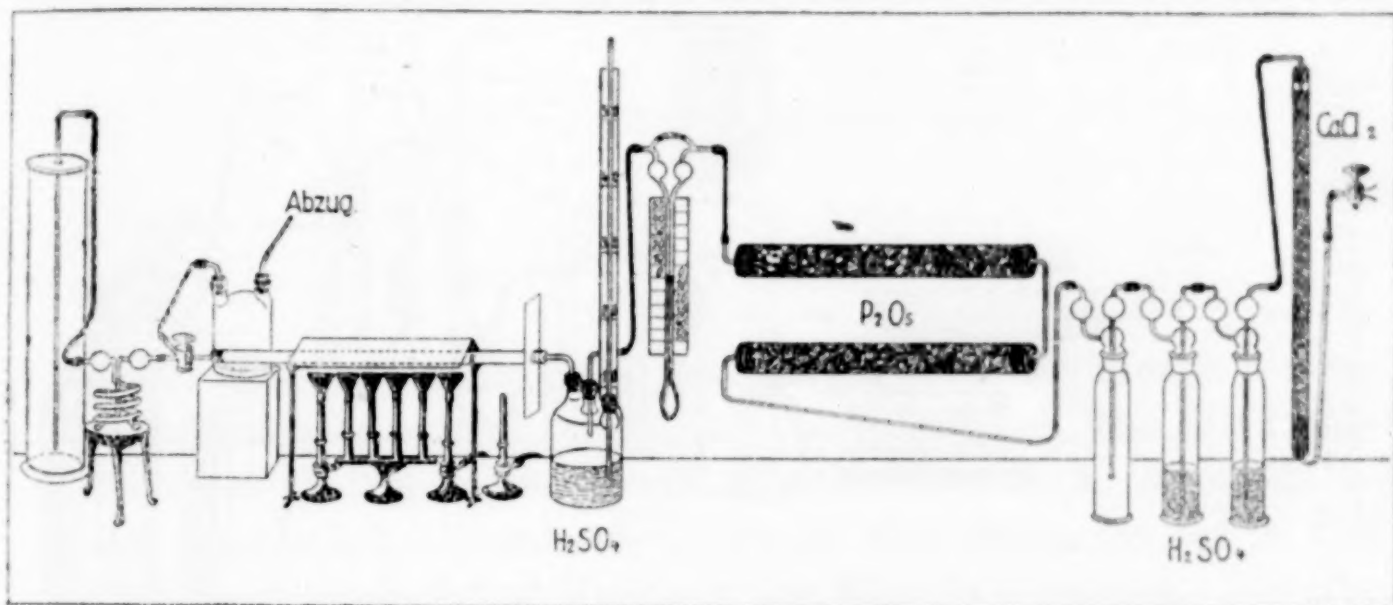


Fig. 2. Absorptionsmessung an trockenen Salmiaknebeln.

und untere Grenzen sich zwar noch nicht genau angeben lassen, der aber um den Durchmesser von 10^{-4} cm herum liegt.¹⁾

Ein Beispiel hierfür bilden die Absorptionsverhältnisse der Schwefeltrioxydnebel. Als trockene Nebel mit geringer Teilchengröße werden diese von hochkonzentrierter Schwefelsäure gut aufgenommen. Von verdünnter Schwefelsäure oder Wasser jedoch nicht, weil sie durch dieses in feuchte Nebel mit größerem Teilchendurchmesser verwandelt werden. Geht aber der Teilchendurchmesser noch höher hinauf, wie es der Fall ist, wenn man abkühlenden Wasserdampf auf den Nebelteilchen sich niederschlagen läßt, so regnen die Teilchen herab und sind daher auf diese Weise ebenfalls leicht vollständig aufzufangen.

¹⁾ Vergl. hierzu auch die angeführte Arbeit von H. ENGELHARD.

Die nachfolgenden Versuche zeigen, wie schwierig es ist, einen in Nebelform vorliegenden Stoff vollständig zurückzuhalten. Dies ist bei Laboratoriumsversuchen mit aus Lösungen entwickelten Gasen zu beachten. Gase, die durch im Reaktionsgefäß entstandene Nebel verunreinigt sind, werden unter Laboratoriumsbedingungen wohl am besten durch fest gestopfte Watte oder Glaswolle gereinigt.¹⁾ Auch eine trockene Asbestschicht, wie sie im Goochtiiegel hergestellt zu werden pflegt, dürfte manchmal in Betracht kommen. Sie zeichnet sich dadurch aus, daß sie bei hoher Absorptionswirkung dem Gasstrom nur sehr geringen Widerstand entgegensetzt. Das zum Trocknen von Gasen im Laboratorium häufig angewendete Chlorcalciumröhrchen mit Wattepfropfen an beiden Enden wirkt wesentlich nebelzurückhaltend nur dann, wenn die Watte fest gestopft ist

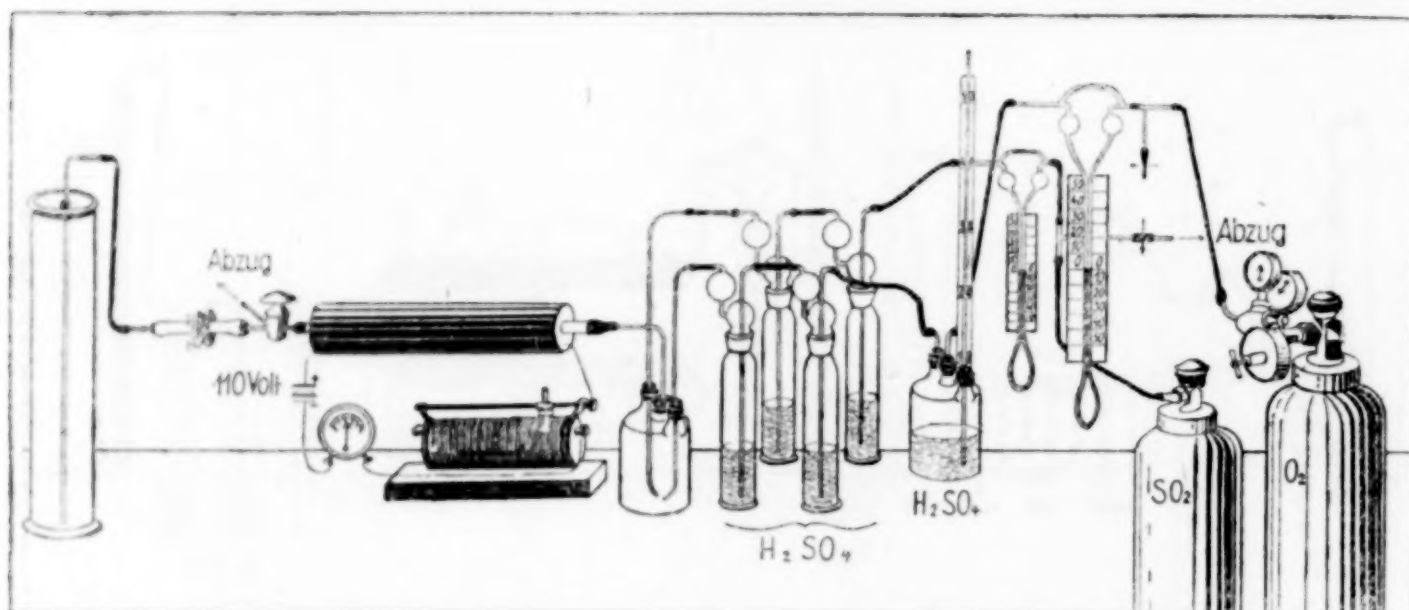


Fig. 3. Absorptionsmessung an trockenen Schwefeltrioxydnepeln.

und eine genügend lange Schicht bildet. Watte- und Chlorcalciumschichten zusammen wirken so, daß die Wirkung der einzelnen Stoffe sich einfach addiert. Daher ist bei diesen Stoffen auch die Reihenfolge, in der sie passiert werden, gleichgültig. Eine Schicht von 10 cm Chlorcalcium und 3 cm Watte ließ von feuchten Salmiaknebeln rund 15% der Nebelteilchen hindurch, gleichgültig in welcher Richtung die beiden Stoffe passiert wurden. Die noch recht nennenswerte Nebeldurchlässigkeit eines so beschickten Röhrchens ist im Hinblick auf die in der Laboratoriumspraxis üblichen Anordnungen wohl nicht ohne Interesse.

¹⁾ Sofern nicht Niederschlagen der Teilchen durch hochgespannte Elektrizität, wie in der Technik bei dem COTTRELL-MÖLLER-Verfahren, in Betracht kommt. Dies auf Eignung zur Benutzung bei Laboratoriumsarbeiten zu prüfen, hatten wir noch nicht Gelegenheit.

Versuchsteil.

Die Erzeugung der Nebel und die Messung der unabsorbierten Anteile derselben erfolgte in ähnlicher Weise wie in der Arbeit von REMY und RUHLAND¹⁾ beschrieben. Die getroffenen Abänderungen sind aus den Figg. 1—3 ohne weiteres verständlich. Als Beispiel für die benutzten Absorptionsvorrichtungen ist in Fig. 1 ein Glasrohr mit einer 10 cm langen Schicht Chlorcalcium, in Fig. 2 eine WINKLERSche Absorptionsschlange und in Fig. 3 eine Vorrichtung zur Messung der Absorption von Filtrierpapier eingezeichnet. Die zum Einspannen der Papierfilter benutzte Vorrichtung ist in Fig. 4 in größerem Maße wiedergegeben. Die wirksame Fläche der eingespannten Papierfilter betrug 3,5 cm².

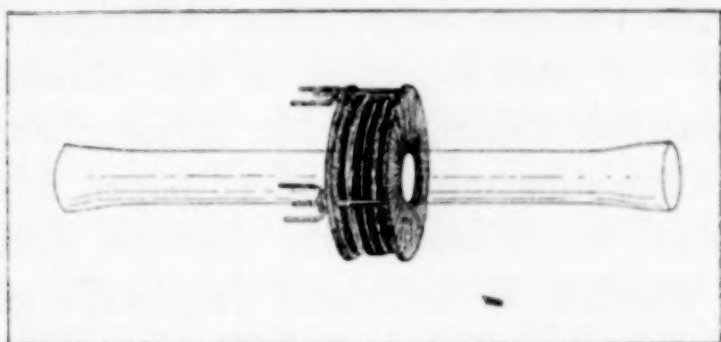


Fig. 4.

Zur Messung der die Nebel transportierenden Luftmenge wurden Strömungsmesser nach RIESENFELD²⁾ benutzt. Der zum Hindurchtreiben des die Nebel führenden Luftstroms durch die Absorptionsmittel erforderliche Überdruck wurde an dem Steigrohr der in den Luftstrom eingeschalteten WOULFESchen Flasche abgelesen. Dieselbe enthielt bei den Versuchen mit feuchten Nebeln Wasser, bei denjenigen mit trockenen Nebeln konzentrierte Schwefelsäure. In Tab. 1 sind die Drucke auf Quecksilber umgerechnet angegeben. Wo keine Zahlen eingetragen sind, war der Überdruck unmeßbar klein.

Mit Ausnahme der Versuche, die zur Prüfung der Absorptionsfähigkeit von Asbestschichten angestellt wurden, bestand jeder Versuch aus vier aufeinanderfolgenden Bestimmungen.³⁾ Die erste und letzte, bei denen kein Absorptionsmittel eingeschaltet wurde, diente zum Bestimmen des Nebelgehaltes des zu untersuchenden Luftstroms. Bei der Untersuchung der Asbestschichten bestand jeder Versuch aus einer Bestimmung mit eingeschaltetem Absorptionsmittel, der von zwei Bestimmungen ohne Absorptionsmittel eingefaßt war.

¹⁾ H. REMY und K. RUHLAND, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1925), 51.

²⁾ *Chem.-Zeitung* **42** (1918), 510; *Z. f. kompr. u. flüssige Gase* **21** (1920), 77.

³⁾ Vergl. Tabelle 3, Seite 253, in der die Daten für vier Versuche ausführlicher niedergelegt sind.

Die Dauer des Durchleitens der Nebel durch die Apparatur betrug, soweit nicht anderes angegeben, jeweils 4 Minuten. Bei den Versuchen mit trockenem Ammonchlorid betrug sie 2 Minuten, weil bei längerer Versuchsdauer die Gefahr bestand, daß die Nebelkonzentration sich änderte; dafür wurde hier die doppelte Strömungsgeschwindigkeit verwandt.

Das Absorptionsvermögen wird zweckmäßig dargestellt durch den Ausdruck

$$A = 100 \cdot \frac{W_w(W - W_0)}{W(W_w - W_0)},$$

worin W den spezifischen Widerstand der durch Auflösen der im Standzylinder niedergesunkenen Nebelteilchen erhaltenen (natürlich immer auf gleiches Volumen aufgefüllten) wäßrigen Lösung bedeutet, wenn die Nebel vor dem Einleiten in den Standzylinder das Absorptionsmittel passiert haben, W_0 den entsprechenden Wert, wenn die Nebel kein Absorptionsmittel passiert haben und W_w den spezifischen Widerstand von Wasser, das dieselbe Zeit wie die betr. Lösungen unter gleichen Bedingungen aufgestellt gewesen ist. Zur Herstellung der Lösungen wurde Leitfähigkeitswasser benutzt. Es erwies sich als notwendig, die Zunahme von dessen Leitfähigkeit im Arbeitsraum während der Versuchsdauer auch ohne Einleiten von Nebeln zu berücksichtigen, wie das durch Einsetzen von W_w geschehen ist.

Der Ausdruck A ergibt sich als Maß für das Absorptionsvermögen auf Grund der Erwägung, daß das Absorptionsvermögen durch die relative Änderung der Konzentration beim Passieren des Absorptionsmittels auszudrücken ist. Für den Fall, daß keine Absorption eintritt, wird der Ausdruck $A = 0$, da man in diesem Falle $W = W_0$ finden wird. Für den Fall, daß der Nebel restlos absorbiert wird, wird $A = 1$, da in diesem Falle $W = W_w$ wird.

Durch Multiplikation von A mit 100 erhält man das Absorptionsvermögen in Prozenten, wie es in den Tabellen 1—3 angegeben ist.

In Tab. 1 sind die Resultate der systematischen Versuche zusammengestellt, die mit verschiedenen Absorptionsmitteln und verschiedenen Nebeln angestellt worden sind. Am Kopf jeder Teilkolumne ist die Zahl der zur Absorption benutzten Flaschen, Röhren und Filter bzw. die Schichtlänge der eingeschalteten Absorptionsmittel angegeben. Die benutzten Absorptionsmittel zerfallen in drei

Gruppen, die sich hinsichtlich ihrer Wirkung deutlich unterscheiden. Die erste Gruppe wird von Flüssigkeiten gebildet, die zweite von in verhältnismäßig groben Stücken vorliegenden festen Stoffen, die dritte von in Filterform angeordneten, vorwiegend faserigen Stoffen.

Es zeigt sich, daß die Absorptionswirkung der Stoffe der letzten Gruppe die der beiden anderen deutlich überwiegt. Fast immer beträgt sie hier über 50%; sehr häufig weist sie Werte von über 99% auf, die in den anderen Gruppen kaum auftreten. Eine im allgemeinen schlechte Absorptionswirkung den Nebeln gegenüber besitzen die in Form von groben Stücken verwandten festen Stoffe: Calciumchlorid, Bimsstein und Gasmaskenkohle. Insbesondere bei der letzteren ist das geringe Absorptionsvermögen auffallend, das diese feuchten Nebeln gegenüber aufweist, wenn man ihr außerordentlich großes Absorptionsvermögen für Gase berücksichtigt. Gleichfalls recht schlecht absorbierend wirken die verwendeten Flüssigkeiten den Nebeln gegenüber. Dabei ist charakteristisch, daß das Absorptionsvermögen von Wasser dadurch nicht verbessert wird, daß man es in eine WINKLER'sche Absorptionsschlange bringt, also unter Bedingungen, unter denen Gase ganz besonders gut von Flüssigkeiten aufgenommen werden, statt in eine gewöhnliche DRECHSEL'sche Waschflasche. Im Gegenteil ist fast durchweg das Wasser in den WINKLER'schen Absorptionsschlangen den Nebeln gegenüber von geringerer Wirkung. Auffallend ist auch das schlechte Absorptionsvermögen von Kalilauge, besonders gerade trockenen Schwefeltrioxydnebeln gegenüber. Diese Nebel werden übrigens von einer vollkommen leeren DRECHSEL'schen Waschflasche stärker zurückgehalten als von einer zur Hälfte mit Wasser gefüllten. Durch Zumischen von Kohlendioxyd zu dem Nebel führenden Gase wird im allgemeinen die absorbierende Wirkung der Kalilauge den Nebeln gegenüber wesentlich verbessert, allerdings bilden auch hier wieder die trockenen Schwefeltrioxydnebel eine Ausnahme.

Bei den feuchten Nebeln scheint eine ausgesprochene Abhängigkeit der Absorptionswirkung von der Natur des in den Nebeln im Wasser gelöst enthaltenen Stoffes nicht zu bestehen; denn die Absorptionsverhältnisse der feuchten Schwefeltrioxydnebel sind im allgemeinen ganz ähnlich denen der feuchten Ammoniumchloridnebel. Bei den Stoffen der Gruppe III zeigt sich diesen beiden Nebelarten gegenüber überhaupt kein außerhalb der Versuchsfehlergrenze liegen-

Tabelle 1.

Art der Nebel	A b s o r p t i o n s m i t t e l																							
	I. Gruppe										II. Gruppe													
	Destill. Wasser in WINKLERschen Absorptions-schlangen					Dest. Wasser in Waschflaschen nach DRECHSEL					20% ig. Kalilauge in Waschflaschen nach DRECHSEL					Gekörntes Chlorcalcium in Röhren		Bimssteinstücke			Grobkörnige Gasmasken-kohle			
	1 2		1 3		5	1 6		7	8	9	10	11	12	13	trocken		feucht		10cm	30cm	10cm	30cm	50cm	
Feuchte Ammoniumchloridnebel	Vers.-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20			
	Überdruck in mm Hg	2,6	5,1	5,9	10,3	29,4	7,4	16,9	34,6	6,7	16,9	34,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	Absorpt.-vermögen in Proz.	54,05	81,22	61,20	91,47	93,70	12,77	28,17	59,31	44,43	69,30	79,78	18,86	27,95	32,10	30,93	(8,66)	50,11	14,87	65,52	70,79			
Feuchte Schwefeltrioxydnebel	Vers.-Nr.	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	—	—	53	54	55	56	57	58	59			
	Überdruck in mm Hg	1,8	5,1	6,2	19,1	30,5	8,0	20,9	37,6	8,1	21,4	33,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	Absorpt.-vermögen in Proz.	39,75	63,67	45,47	81,95	89,67	37,62	52,37	61,11	28,85	70,32	77,67	—	—	15,41	18,63	22,75	18,82	28,31	57,97	72,77			
Trockene Schwefeltrioxydnebel	Vers.-Nr.	85	—	87	—	—	88	—	—	89	—	—	—	—	90	—	92	93	94	95	96			
	Überdruck in mm Hg	2,7	—	5,4	—	—	40	—	—	46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
	Absorpt.-vermögen in Proz.	6,07	—	—	—	—	+ 6,91	—	—	—	—	—	—	—	19,36	—	15,40	35,86	81,66	89,28	95,79			
Trockene Ammoniumchloridnebel (unfiltr.)	Vers.-Nr.	110	—	111	—	—	112	—	—	113	—	—	—	114	115	116	117	118	119	120	121	122		
	Überdruck in mm Hg	2,7	—	4,0	—	—	6,1	—	—	6,1	—	—	—	—	—	0,7	0,7	1,4	1,4	1,4	4,1	5,4		
	Absorpt.-vermögen in Proz.	22,22	—	59,81	—	—	50,98	—	—	67,89	—	—	—	56,24	69,68	98,31	97,42	86,86	91,70	91,88	96,42	98,95		
Trockene Ammoniumchloridnebel (filtriert)	Vers.-Nr.	141	—	142	—	—	143	—	—	144	—	—	—	145	146	—	—	—	—	—	—	—		
	Überdruck in mm Hg	6,8	—	8,1	—	—	6,8	—	—	6,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	Absorpt.-vermögen in Proz.	83,54	—	72,97	—	—	55,97	—	—	69,17	—	—	—	23,07	101,49	—	—	—	—	—	—	—		
		94,92	—	89,34	—	—	84,43	—	—	83,78	—	—	24,68	96,74	—	—	—	—	—	—	—	—		

Art der Nebel		Absorptionsmittel																		Gooch- tiegel mit 0,22 g Asbest		Schottische Gastriebe von 80 µ Porenweite			
		III. Gruppe																							
		Watte									Glaswolle														
		Papierfilter (SCHLEICHER u. SCHÜLL. Nr. 589)																							
Vers.-Nr. Überdruck in mm Hg		lose gestopft			fest gestopft			lose gestopft			fest gestopft			1			2			3			5		
		10 cm	30 cm	50 cm	10 cm	30 cm	50 cm	10 cm	30 cm	50 cm	10 cm	30 cm	50 cm	10 cm	30 cm	50 cm	1	2	3	5	1	1	1	1	
Feuchte Ammonium- chlorid- nebel	21	—	22	23	24	25	26	27	28	29	—	30	31	32	33	34	35	36	37	0,7					
	—	—	—	—	4,4	15,1	—	—	—	1,5	—	2,2	0,7	1,5	2,2	3,7	—	—	0,7						
	79,78	91,65	98,07	99,64	99,21	98,98	38,85	31,89	81,36	101,06	—	100,18	94,54	98,14	100,39	100,0	95,57	94,08	64,61						
Feuchte Schwefel- trioxyd- nebel	60	—	61	62	63	64	65	66	67	68	—	69	70	71	72	73	74	75	76	0,7					
	—	—	—	—	—	—	—	0,7	0,7	3,3	—	10,7	0,7	1,1	2,6	3,3	1,8	1,8	0,7						
	78,87	97,39	99,77	99,69	99,41	99,89	53,93	91,29	94,63	98,26	—	100,00	76,94	88,03	96,77	99,82	98,43	98,64	65,67						
Trockene Schwefel- trioxyd- nebel	97	—	98	99	100	101	102	103	104	105	106	—	107	—	108	109	—	—	—	59,79					
	—	—	—	—	25,0	43,2	—	—	—	15,6	23,5	—	—	—	4,1	6,7	—	—	—						
	86,33	92,02	95,54	98,79	99,04	—	7,28	53,14	80,03	87,53	99,74	—	22,68	—	82,06	96,29	—	—	—						
Trockene Ammonium- chlorid- nebel (unfiltr.)	123	124	125	126	—	—	127	128	129	130	131	—	132	133	134	135	136	137	138	95,33					
	—	2,7	5,4	17,6	—	—	—	1,4	1,4	6,7	13,5	—	5,4	6,1	10,0	10,8	4,1	4,1	6,7						
	97,66	97,30	99,52	100,00	—	—	66,90	89,91	95,61	98,14	99,36	—	90,79	92,47	87,16	96,95	97,61	96,49	94,46						
Trockene Ammonium- chlorid- nebel (filtriert)	147	148	149	150	—	—	151	152	153	154	—	—	155	—	156	157	158	159	—	94,46					
	—	—	—	7,4	—	—	—	—	—	5,9	—	—	—	—	—	4,1	4,1	2,7	—						
	100,00	100,00	80,00	100,00	—	—	75,87	97,40	98,87	87,32	—	—	82,60	—	84,30	77,37	87,19	83,98	—						
Trockene Ammonium- chlorid- nebel (filtriert)	86,83	100,00	100,00	102,62	—	—	101,23	87,30	98,25	100,00	—	—	84,27	—	90,98	91,09	87,19	83,98	—	94,46					
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—						

der Unterschied. Ebenso ist es bei der Gasmaskenkohle, während Bimssteinschichten die Schwefeltrioxydnebel, feuchte wie trockene, wesentlich besser als Salmiaknebel durchzulassen scheinen.

Zwischen trockenen Schwefeltrioxyd- und trockenen Salmiaknebeln zeigt sich gleichfalls beim Vergleich der Absorptionsfähigkeiten durch Gasmaskenkohle, durch Watte, durch fest gestopfte Glaswolle und durch mehrere hintereinander geschaltete Papierfilter kein deutlich über die Versuchsfehlergrenze hinausgehender Unterschied. Wohl jedoch absorbiert lose gestopfte Glaswolle trockene Schwefeltrioxydnebel wesentlich schlechter als trockene Salmiaknebel, besonders bei Verwendung einer nur kurzen Schicht. Auch Bimsstein hält die trockenen Schwefeltrioxydnebel ausgesprochen schlecht zurück im Vergleich zu seiner recht guten Absorptionsfähigkeit trockenen Salmiaknebeln gegenüber. Ganz besonders schlecht ist aber trockenen Schwefeltrioxydnebeln gegenüber das Absorptionsvermögen von Wasser und wäßrigen Lösungen.

Sehr ausgesprochen tritt in den in der Tabelle 1 aufgeführten Versuchen die unterschiedliche Wirkung der Absorptionsmittel feuchten und trockenen Nebeln gegenüber hervor. Sieht man von den Ergebnissen an filtrierten (und infolgedessen sehr dünnen) trockenen Ammoniumchloridnebeln ab, die weiter unten besprochen werden sollen, so zeigt sich folgendes: Reines Wasser absorbiert feuchte Nebel deutlich besser als trockene, ebenso übertrifft die Wirksamkeit von Papierfiltern feuchten Nebeln gegenüber diejenige trockenen gegenüber. In einem gewissen Umfange, wenn auch nicht deutlich außerhalb der Versuchsfehler, ist dies auch bei fest gestopfter Glaswolle der Fall. Dagegen absorbiert Gasmaskenkohle trockene Nebel deutlich besser als feuchte. Nicht ganz klar sind die Verhältnisse beim Bimsstein. Während bei der Kalilauge das Absorptionsvermögen feuchten Schwefeltrioxydnebeln gegenüber besser als feuchten Salmiaknebeln gegenüber ist, ist es umgekehrt trockenen Schwefeltrioxydnebeln gegenüber, wie schon erwähnt, ganz besonders schlecht, so daß in diesem Falle die Verhältnisse bei Salmiak- und Schwefeltrioxydnebeln wesentlich verschieden sind.

Die zunächst etwas verwickelt erscheinenden Gesetzmäßigkeiten, die in den Versuchsergebnissen ausgeprägt sind, finden auf Grund der Anschauung, daß die schwere Beweglichkeit der Nebelteilchen für das Verhalten der Nebel maßgebend ist, eine einheitliche und durchaus ungezwungene Erklärung.

Auf Grund dieser Anschauung ist zu erwarten, daß die Nebel gerade von Filtern besonders gut zurückgehalten werden, da diese durch die Schleuderwirkung, die sie auf die ihre vielfach gewundenen Kanäle passierenden vom Luftstrom getragenen Partikeln ausüben, diese an den Wänden niederschlagen, soweit sie sie nicht schon durch Absieben beseitigen. Mit abnehmender Teilchengröße werden die Nebel immer gasähnlicher. Dadurch beginnt die Wirksamkeit der Filter nachzulassen, während gleichzeitig die Wirksamkeit der für Gase gebräuchlichen Absorptionsmittel, insbesondere die von Wasser in WINKLER'schen Absorptionsschlangen, steigt. So erklärt sich der Unterschied zwischen den filtrierten, also nur aus sehr feinen Teilchen bestehenden, und den unfiltrierten Nebeln. Aber auch die typischen Unterschiede zwischen den trockenen und den feuchten Nebeln beruhen auf der gleichen Ursache: der verschiedenen Teilchengröße. Die trockenen Nebel bestehen aus durchschnittlich kleineren Teilchen als die feuchten; jene sind also gasähnlicher und werden dementsprechend von Absorptionsmitteln für Gase besser zurückgehalten als feuchte. So erklärt sich das gute Absorptionsvermögen der Gasmaskenkohle trockenen Nebeln gegenüber. Diese Wirkung der für Gase geeigneten Absorptionsmittel tritt aber nur ein, wenn trockene Nebel nicht durch das betreffende Absorptionsmittel in feuchte verwandelt werden, wie es durch Wasser geschieht. Da solchen feuchten Nebeln, die aus ursprünglich trockenen durch Wasser entstehen, oft ein besonders großer Teilchendurchmesser zukommt, wie man bereits an ihrer besondern Undurchsichtigkeit erkennen kann, werden sie auch besonders schlecht von Wasser absorbiert, deutlich schlechter als schon ursprünglich feuchte Nebel. Filtriert man aber die trockenen Nebel zunächst, so daß nur die allerfeinsten Teilchen übrig bleiben, so können daraus auch nur feuchte Nebel von sehr geringer Teilchengröße entstehen. Daher wurden die filtrierten trockenen Ammoniumchloridnebel verhältnismäßig gut von Wasser absorbiert.

Auf Grund der schweren Beweglichkeit der Nebelteilchen erklärt sich auch sehr einfach, daß Wasser selbst dann Nebel nur unvollkommen absorbiert, wenn das Verdünnungsbestreben des die Nebel bildenden Stoffes ganz beträchtlich ist, wie im Falle der SO_3 -Nebel. Die große Affinität des Schwefeltrioxyds oder der Schwefelsäure zum Wasser kommt gar nicht zur Geltung, weil die Mehrzahl der in den Gasblasen enthaltenen Nebelteilchen während des Durchperlens der Blasen durch das Wasser überhaupt nicht mit diesem in Berührung

kommt. Jetzt ist es auch erklärlich, weshalb ein Zusatz von Kalilauge nicht verbessernd, sondern im Gegenteil verschlechternd wirkt. Durch den Kaliumhydroxydzusatz ist ja die Viscosität des Wassers vergrößert und damit die Möglichkeit der Berührung mit dem hindurchperlenden Gase noch verringert worden. Daß eine Vergrößerung der Viscosität in der Tat das Absorptionsvermögen von Wasser weiter vermindert, geht aus den Versuchen der Tabelle 2 deutlich hervor. In den Versuchen dieser Tabelle wurde die Viscositätserhöhung durch Zusatz von Gelatine erzielt. Man sieht, daß in der Tat das Absorptionsvermögen hierdurch ganz bedeutend herabgesetzt wird.

Tabelle 2.

Absorption feuchter SO_3 -Nebel.

Absorptionsmittel: Gelatine in einer Waschflasche nach DRECHSEL.

Konzentration der Gelatine in Gewichtsprozenten	Mittleres Absorptionsvermögen in Prozenten
1	5,1
0,5	22,3
0,1	29,5
0,0	37,4

Nimmt man mit KOHLSCHÜTTER¹⁾ an, daß schlechte Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten auf Nichtbenetzbarkeit der Nebelteilchen durch die Flüssigkeiten zurückzuführen sei, so müßte man erwarten, daß, auch wenn man für ein besseres Anprallen der Nebelteilchen an die Flüssigkeit sorgte, gleichwohl die Absorption nicht bedeutend verbessert würde. Im Gegensatz hierzu wird aber, bei den Salmiaknebeln wenigstens, die Absorption ganz bedeutend verbessert, wenn man durch Beimischen von Kohlendioxyd zu dem Nebel führenden Gase dafür sorgt, daß die Gasblasen sich beim Durchgang durch die Flüssigkeit (Kalilauge) verkleinern und so die Flüssigkeit die Nebelteilchen sozusagen einfängt. Die Tatsache, daß bei den Schwefeltrioxydnebeln durch Mischen mit Kohlendioxyd eine Verbesserung der Absorption nicht zu erreichen ist und überhaupt bei diesen Nebeln die Absorption durch Kalilauge so ganz besonders schlecht, im Falle der trockenen Schwefeltrioxydnebel sogar völlig null ist, läßt vermuten, daß bei diesen Nebeln schwere Benetzbarkeit durch Kalilauge im Sinne KOHLSCHÜTTERS oder ein ähnliches Phänomen noch die Absorption erschwerend hinzutritt.

¹⁾ V. KOHLSCHÜTTER, Nebel, Rauch u. Staub. Bern 1918. S. 16.

Tabelle 3.

Feuchte Schwefeltrioxydnebel.

Absorptionsmittel: 500 cm³ Wasser bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Kühler.

Vers.-Nummer	Absorptionsmittel	Menge des vorgelegten Wassers in cm ³ .	Dauer in Min.	Zimmertemp. in °C	Nebelmenge in cm ³	W = Widerstand der Lösung in Ohm	W ₀ = Mittel a. d. Widerständen v. Vers. a und d in Ohm	W _w = Widerstand des Wassers in Ohm	Absorptionsvermögen 100 W _w (W - W ₀) A = $\frac{W - W_0}{W}$
77a	—	—	5	19,5	1332,8	400	390	16000	{ +60,5 +66,8
77b	{ Wasser von 20° C, ohne Kühler	500	5	19,5	1332,8	952			
77c		500	5	19,5	1332,8	1120			
77d		—	5	19,5	1332,8	380			
78a	—	—	5	19,8	1330,8	270	240	16000	{ - 4,5 + 7,8
78b	{ Wasser v. 70—80° C, ohne Kühler	500	5	19,8	1330,8	230			
78c		500	5	19,8	1330,8	260			
78d		—	5	19,8	1330,8	210			
79a	—	—	5	18,2	1336,6	600	550	16000	{ -27,4 -17,4
79b	{ kochendes Wasser ohne Kühler	500	5	18,2	1336,6	150			
79c		500	5	18,2	1336,6	205,5			
79d		—	5	18,2	1336,6	506			
80a	—	—	5	21,5	1593,1	300	277,5	40000	{ +98,1 +98,7
80b	{ kochendes Wasser mit Schlangenkühl.	500	6	22,0	1590,1	10000			
80c		500	6	22,5	1589,6	14000			
80d		—	6	23,0	1586,3	255			

In der Technik hat man neuerdings die Beobachtung gemacht, daß das im Kontaktprozeß erzeugte Schwefeltrioxyd (d. h. also im wesentlichen trockene Schwefeltrioxydnebel) statt durch konzentrierte Schwefelsäure auch durch kochendes Wasser gut absorbiert werden kann. Dies könnte auf den ersten Blick eigentümlich erscheinen, da REMY und RUHLAND (a. a. O.) aus ihren Versuchen an verschieden konzentrierten Lösungen geschlossen haben, daß das Absorptionsvermögen einer wäßrigen Lösung gegenüber trockenen Nebeln umgekehrt proportional dem Dampfdruck ist. Hieraus ergibt sich als notwendige Folgerung, daß die Absorption von Wasser trockenen Nebeln gegenüber um so schlechter sein muß, je höher dessen Temperatur ist, da ja der Dampfdruck mit der Temperatur bedeutend steigt. Diese Folgerung trifft auch vollkommen zu, wie die in Tabelle 3 niedergelegten Versuche zeigen. Beim Heraufgehen der

Temperatur von 20° auf 70—80° C sank das Absorptionsvermögen von über 60% auf annähernd 0.¹⁾

Kochendes Wasser absorbierte überhaupt nicht, sondern hielt noch weniger zurück als ein leerer Kolben (daher der negative Absorptionswert unter diesen Bedingungen). Ganz anders aber wirkte das kochende Wasser, wenn der Nebel- und Wasserdampf führende Gasstrom nach Verlassen des Erlenmeyerkolbens noch einen Kühler passierte. In diesem Falle erfolgte fast restloses Zurückhalten der Nebel (siehe Versuchsreihe 80). Es kann gar keinem Zweifel unterliegen, wodurch dies bedingt ist: In dem Kühler kondensiert sich in erheblichen Mengen der Wasserdampf, und zwar auf den Nebelteilchen. Diese werden dadurch so vergrößert, daß sie herabsinken. Es erfolgt keine Absorption durch das kochende Wasser selbst, sondern durch den sich kondensierenden Wasserdampf.

Während, wie im Vorhergehenden dargelegt, die feuchten Nebelteilchen zu groß sind, um mit dem flüssigen Absorptionsmittel genügend in Berührung kommen zu können, ist es hier das Absorptionsmittel selbst, das in Dampfform genügende Beweglichkeit besitzt, um an die Nebelteilchen heranzutreten. Durch das angelagerte Kondenswasser werden alsdann die Nebelteilchen so groß, daß sie einfach herunterregnen. Man sieht also, daß die schlechte Absorbierbarkeit an eine ganz bestimmte Größe der Nebelteilchen geknüpft ist. Wird sie unterschritten, wie es bei den trockenen Nebeln meist der Fall ist, sofern diese nicht durch das Absorptionsmittel in feuchte verwandelt werden, so erfolgt gute Absorption (Beispiel: Absorption von trockenen Schwefeltrioxydnebeln durch hoch konzentrierte Schwefelsäure). Wird sie überschritten, so erfolgt schnelles Absetzen der Teilchen.

Zusammenfassung.

Die Absorption von trockenen und von feuchten chemischen Nebeln durch Stoffe verschiedener Art wurde vergleichend untersucht.

¹⁾ Es wurde bei diesen Versuchen jeweils 500 cm³ Wasser in einem Erlenmeyerkolben vorgelegt. Daraus erklärt sich der höhere Wert des Absorptionsvermögens des Wassers gegenüber dem in Versuchsreihe 44 gefundenen, wo nur 80 cm³ in einer DRECHSELSchen Waschflasche vorgelegt worden waren.

Die dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten lassen sich befriedigend erklären auf Grund der Anschauung, daß für das Verhalten der Nebel Absorptionsmitteln und Filtern gegenüber die schwere Beweglichkeit der Nebelteilchen maßgebend ist.

Die Versuchsergebnisse bieten auch Hinweise auf zweckmäßige Maßnahmen zur Beseitigung von Nebeln, die bei Laboratoriumsversuchen als störende Beimengungen von Gasen auftreten.

Hamburg, Universität, Chemisches Staatsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Oktober 1926.

Schnelldialyse von Silicium(IV)-oxydhydrat.

Von H. BRINTZINGER.

Mit 6 Figuren im Text.

Oft schon¹⁾ ist festgestellt worden, daß die zur Reinigung von Silicium(IV)-oxydhydrat, sogenannter „kolloider Kieselsäure“, notwendigen Dialysen, z. B. der aus Wasserglaslösung und Säuren oder aus Silicium(IV)-chlorid und Wasser gebildeten Reaktionsgemische ohne Verlust nicht durchzuführen sind: neben den störenden Ionen, auf deren Entfernung die Dialyse abzielt, diffundiert immer auch ein Teil des als kolloiddisperse Phase im Endprodukt erwarteten Bestandteils durch die Membran.

TH. GRAHAM²⁾ beobachtete bei der Dialyse seines Gemischs von Natriumsilicatlösung und Salzsäure in den ersten 24 Stunden einen Verlust von 5% an ursprünglich vorhandenem SiO_2 . E. JORDIS und E. H. KANTER³⁾ haben GRAHAMs Befunde bestätigt und den Nachweis erbracht, daß in der ersten Zeit solcher Dialysen die Siliciumreaktionen im Außenwasser positiv ausfallen.

Hierzu ist daran zu erinnern, daß nach den Untersuchungen von F. MYLIUS und E. GROSCHUFF⁴⁾ bei der Umsetzung von Natriumsilicatlösung und Salzsäure unter bestimmten Bedingungen eine, von den genannten Forschern als „ α -Kieselsäure“ bezeichnete, durch Eiweiß nicht fällbare, Pergamentmembran durchwandernde Modifikation des Silicium(IV)-oxydhydrats entsteht, die nach einiger Zeit oder nach Zusatz von Elektrolyten in eine, die Eiweißreaktion nunmehr liefernde und nur noch wenig durch die Membran diffundierende „ β -Kieselsäure“ übergeht.

Man hat bei der Auswertung derartiger Versuchsergebnisse bisher übersehen, wie wichtig für die theoretische Behandlung der hier

¹⁾ Da im Interesse der Raumersparnis nur die wichtigsten Arbeiten kurz erwähnt werden können, muß bezüglich der sonstigen Literatur auf das *Chem. Zentralbl.* und die Handbücher verwiesen werden.

²⁾ *Lieb. Ann.* 121 (1862), 1.

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 35 (1903), 16.

⁴⁾ *Ber.* 39 (1906), 116.

angeschnittenen Fragen der von R. ZSIGMONDY und R. HEYER¹⁾ geführte Nachweis ist, daß die einzelnen in Betracht kommenden Membranen für derartige Systeme verschieden durchlässig sind: Pergament am wenigsten, Fischblase mehr, Kollodium am meisten.

ZSIGMONDY's Resultate sind schon von O. LÖSENBECK²⁾ bestätigt worden, so daß es sich erübrigt, meine eigenen diesbezüglichen Versuche, deren Ergebnisse mit den Angaben beider Forscher durchaus übereinstimmen, noch besonders zu beschreiben.

In jüngster Zeit nun hat R. WILLSTÄTTER mit H. KRAUT und K. LOBINGER³⁾ über das hier behandelte Thema gearbeitet. Ihre Mitteilung erschien, nachdem meine Versuche, welche die von A. GUTBIER und mir⁴⁾ vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Untersuchungen fortsetzen und ergänzen, größtenteils beendet waren und hat Veranlassung zu dieser Veröffentlichung gegeben.

Auch WILLSTÄTTER und seine Mitarbeiter beobachteten bei ihren Versuchen zur Darstellung von α -Kieselsäuren, insbesondere von Monokieselsäure, daß diese z. T. durch die Membran diffundiert, und konnten dabei feststellen, daß „schon einige Stunden genügen, um rasch diffundierende α -Säure in langsam diffundierende α -Säure übergehen zu lassen.“

Die experimentellen Ergebnisse der schönen Arbeit dieser Forscher stimmen mit den Resultaten meiner Versuche durchaus überein.

Aus dem Verhalten der Kieselsäure bei den Dialysen WILLSTÄTTER's und seiner Mitarbeiter⁴⁾ und denen von TH. GRAHAM⁴⁾ E. JORDIS und E. H. KANTER⁴⁾, F. MYLIUS und E. GROSCHEFF⁴⁾, R. ZSIGMONDY und R. HEYER⁴⁾, A. GUTBIER und H. BRINTZINGER⁴⁾, sowie den nachstehend beschriebenen geht hervor — und die Leitfähigkeitsmessungen F. KOHLRAUSCH's⁵⁾ bestätigen diese Auffassung durchaus — daß in Alkalisilicatlösungen — sofern das Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$ nicht überschritten wird — Kieselsäure im wesentlichen in ion- bzw. molekulardisperser Form vorhanden ist. Beim Ansäuern derartiger Lösungen entsteht zunächst molekulardisperse Kieselsäure, die durch Pergamentmembran diffundiert, durch Eiweißlösung gefällt wird usw., die aber vom Moment ihrer Entstehung

¹⁾ Z. anorg. Chem. 68 (1910), 169.

²⁾ Beih. 16 (1922), 271.

³⁾ Ber. 58 (1925), II, 2462.

⁴⁾ Z. anorg. Chem. 148 (1925), 141.

⁵⁾ Z. phys. Chem. 12 (1893), 373.

an das Bestreben hat, ihre Oberfläche zu verkleinern, sich zu größeren Teilchen zusammenzulagern, d. h. sich über die kolloiden und grob-dispersen Dimensionen hinweg unter allmählicher Abgabe ihres Wassers letzten Endes zu möglichst wasserarmer Kieselsäure zu entwickeln.

Es ist anzunehmen, daß wasserfreies Silicium(IV)-oxyd neben weder chemisch noch kolloidchemisch gebundenem Wasser unter allen von der Kieselsäure vom Beginn ihrer Entstehung an durchlaufenen Zuständen den geringsten Gehalt an freier Energie aufweist, so daß nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges das zwischen diesem Zustand und dem Zustand der höchstdispersen Kieselsäure mit ihren Hydrathüllen bestehende Energiegefälle zur treibenden Kraft der Alterung, d. h. der steten Teilchenvergrößerung und damit Oberflächenverkleinerung wird.

Von der langen Reihe von Zuständen, die die Kieselsäure im Verlaufe dieser Alterung durchläuft, und deren Endglieder molekular-dispers gelöste Kieselsäure einerseits und wasserfreie Kieselsäure andererseits darstellen, ist der Endabschnitt in der Richtung zur wasserfreien Kieselsäure am vorteilhaftesten durch Feststellung der Art und Festigkeit der Wasserbindung an Kieselsäure, sowie durch röntgen-spektrographische Aufnahmen zu untersuchen, wie dies in vorbildlicher Weise im Falle des Systems Pandermit/Wasser von A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG und G. LINCK¹⁾, sowie im Falle des Systems Zinn(IV)-oxyd/Wasser von A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG und H. DÖBLING²⁾ geschehen ist. Der andere sich im Gebiete, bzw. Grenzgebiete der molekularen und kolloiden Dispersion befindliche Endabschnitt dieser Zustandsreihe ist schwieriger zu untersuchen, indessen ist es möglich durch vergleichende Dialysen einen gewissen Einblick in dieses Zustandsgebiet zu erhalten und festzustellen, durch welche besonderen Bedingungen die Teilchenvergrößerung der Kieselsäure beeinflußt wird.

Würde die gesamte Kieselsäure wäßriger Alkalisilicatlösungen nur in Form von SiO_3 -Ionen vorhanden sein, und würde sich beim Ansäuern nur Monokieselsäure bilden, so müßte erwartet werden, daß die gesamte Kieselsäure bei der Dialyse durch die Membran hindurch wandern würde. Wäßrige Alkalisilicatlösungen enthalten

¹⁾ *Z. Elektrochem.* 32 (1926), 79.

²⁾ *Ber.* 59 (1926), 1232.

aber je nach dem Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ ein Gemisch von durch Hydrolyse entstandener kolloider Kieselsäure neben Silicationen verschiedener Art, wie SiO_3'' , $\text{Si}_2\text{O}_5''$ usw. Es ist deshalb a priori anzunehmen, daß beim Ansäuern solcher Lösungen nicht nur Monokieselsäure entsteht, sondern daß außer dieser auch Polykieselsäuren neben kolloider Kieselsäure — wahrscheinlich von nicht einheitlicher Teilchengröße — in dem Reaktionsprodukt enthalten sind. Bei der Dialyse dieses Gemisches diffundieren die molekulardispersen Anteile durch die Membran, während die kolloide Kieselsäure, die ursprünglich vorhanden war und sich z. T. auch während der Dialyse durch Zusammenlagerung molekulardisperser Teilchen bildete, im Dialysator verbleibt.

Dialysiert man nun das durch Mischen von Alkalisilicatlösung und Salzsäure erhaltene Reaktionsprodukt nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen, so wird die Menge der diffusionsfähigen Kieselsäure kleiner gefunden werden, da die molekulardispersen Kieselsäureteilchen inzwischen Zeit hatten, sich zu größeren Komplexen zusammenzulagern.

Die Geschwindigkeit einer solchen Teilchenvergrößerung wird — abgesehen von der Wirkung dehydratisierender Ionen — abhängen von der Zahl der Zusammenstöße der Kieselsäureteilchen, während diese wiederum abhängig ist von der Konzentration der untersuchten Lösung an Kieselsäure, von der Zeit, die vom Moment der Herstellung bis zur Untersuchung verstrichen ist, und von der Temperatur, auf der die Lösung gehalten wird.

Man wird somit eine größere Kieselsäurediffusion bei der Dialyse beobachten können, je geringer die Konzentration der Lösung an Kieselsäure ist, je früher die Lösung nach ihrer Herstellung untersucht wird und je niedriger die Temperatur ist, auf der sie gehalten wird.

Dieselben Faktoren, die für den Übergang der kolloiden zur grobdispersen Kieselsäure von entscheidender Bedeutung sind, beeinflussen also auch den Übergang der molekulardispersen zur kolloiden Kieselsäure.

Ausgehend von diesen Gesichtspunkten wurden die unten beschriebenen Dialysiersversuche mit dem System Silicium(IV)-oxyd/Wasser in den ersten Stadien seiner Existenz durchgeführt.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterialien wurden die schon früher¹⁾ erwähnte, schwach carbonathaltige MERCK'sche Natriumsilicatlösung mit 11,68% Na_2O , 26,05% SiO_2 und 0,03% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — dem Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,3$ entsprechend — und reinste 2 n-Salzsäure benützt.

Für die 1. und 2. Versuchsreihe wurden aus der Natriumsilicatlösung bei 18° durch reines Wasser verdünnte Lösungen hergestellt und diese unter Erhaltung der Temperatur mit einem berechneten Überschuß an 2 n-Salzsäure vermischt. Ein Teil der analysierten Systeme wurde sogleich, ein anderer Teil 72 Stunden nach der Bereitung und Aufbewahrung bei 18° der Schnelldialyse gegen destilliertes Wasser bei 18° unterworfen.

In der 3. Versuchsreihe erfolgten Darstellung, Aufbewahrung und Dialysen bei 0°.

Die von jeder Flüssigkeit zurückbehaltenen und bei den angegebenen Temperaturen aufbewahrten Vergleichsproben erlitten während der ganzen Dauer der Versuche keine sichtbaren irreversiblen Zustandsänderungen. Die der Dialyse unterworfenen Anteile waren, als man sie nach Beendigung des Reinigungsprozesses aus dem Pergamentpapiersack ausgoß, meist noch klar und farblos und begannen erst bei weiterem Aufbewahren bei 18° langsam zu sedimentieren. Bei einigen hier nicht angegebenen Versuchen konnte Sedimentation schon während der Dialysen beobachtet werden.

Der Verlauf der Dialysen wurde verfolgt durch Bestimmung der in der Lösung vorhandenen Chlorionen nach VOLHARD mit n/10- AgNO_3 bzw. n/10- NH_4CNS -Lösungen, die durch n/100-Lösungen ersetzt wurden, nachdem der größte Teil der Chlorionen entfernt war. Dabei zeigte sich, daß die Chloridbestimmung nach VOLHARD durch die Anwesenheit der Kieselsäure nicht gestört wird, was auch von R. ZSIGMONDY und R. HEYER²⁾ für die Bestimmung nach MOHR festgestellt werden konnte. Die Bestimmung der Kieselsäure erfolgte nach der von E. JORDIS und W. LUDEWIG³⁾ beschriebenen Methode, Natrium wurde als Natriumsulfat gewogen.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 148 (1925), 141.

²⁾ *l. c.*

³⁾ *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 180.

Jeweils 500 cm³ der in oben beschriebener Weise bereiteten Reaktionsgemische wurden im Schnelldialysator unter folgenden Bedingungen der Dialyse unterworfen:

125 Umdrehungen in der Minute,
2ständiger Wasserwechsel bei Tag,
1 l/Std. Wasserdurchfluß bei Nacht,
0,83 spezifische Oberfläche bei Beginn der Dialyse,
0,99 spezifische Oberfläche nach Beendigung der Dialyse.
1 cm Niveaudifferenz der Innen- und Außenflüssigkeit.

Durch die infolge der Analysenproben notwendigen Entnahmen aus dem Dialysatorinhalt ging das Volumen auf etwa 400 cm³ zurück.

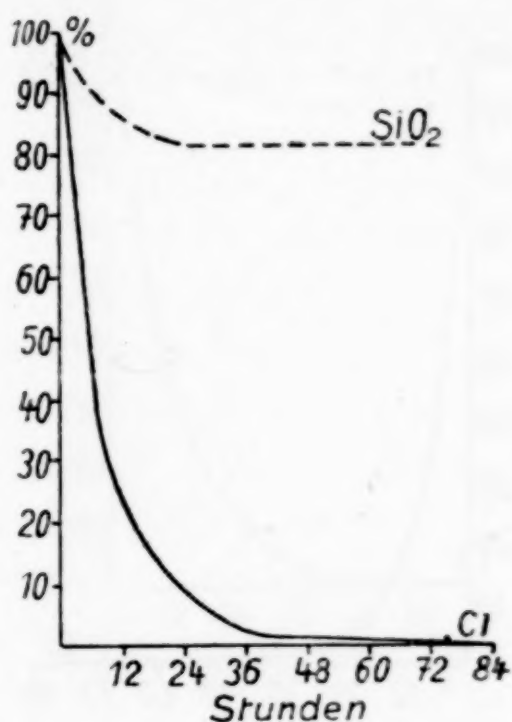


Fig. 1 a.

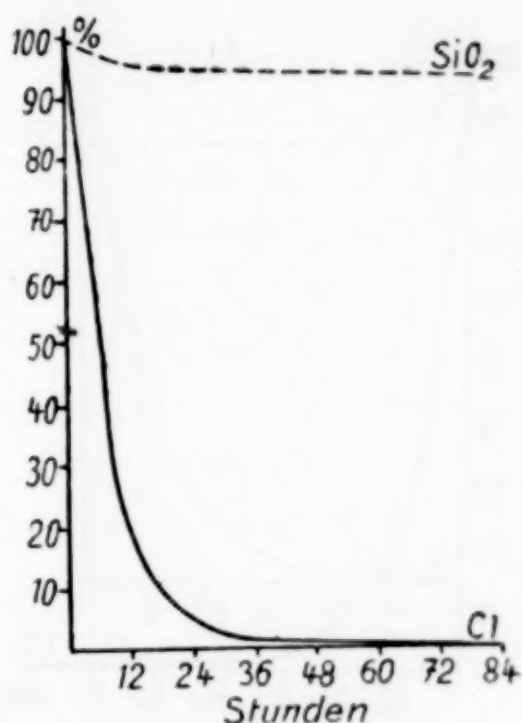


Fig. 1 b.

1. Reihe: Das System enthielt 0,8290 g SiO₂, 0,2758 g Na und 0,4539 g Cl in 100 cm³. Der Gehalt an freier HCl betrug demnach 0,03%, und das Verhältnis SiO₂:Na:Cl war 1000:870:930.

a) (Fig. 1a): Bei der sogleich angesetzten Schnelldialyse waren nach 50 (62, 70) Stunden 18,0% des SiO₂ durch die Membran diffundiert. Ein Chlorgehalt der Innenflüssigkeit ließ sich nach 70 Stunden unmittelbar nicht mehr nachweisen, indessen gelang es durch Destillation mit Schwefelsäure in der von E. JORDIS¹⁾, sowie R. ZSIGMONDY und R. HEYER²⁾ vorgeschlagenen Weise aus einer größeren Menge der gereinigten Lösung Spuren von Salzsäure über-

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 81 (1910), 292.

²⁾ l. c.

zutreiben, die mit Silbernitrat eine geringe Trübung ergaben. Durch Vergleichen mit Trübungen, die durch gemessene Mengen $n/100$ -Salzsäure erhalten wurden, konnte die vorhandene Chloridmenge ermittelt werden.

Die Analyse des Dialysatorinhalts ergab, daß in 100 cm^3 noch $0,6800\text{ g SiO}_2$, $0,0013\text{ g Na}$ und $0,02\text{ mg Cl}$ vorhanden waren. Somit betrug das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}:\text{Cl}$ jetzt $1000:5:0,05$.

b) (Fig. 1b): Die 3 Tage nach der Herstellung verarbeitete Flüssigkeit war nach 70 Stunden scheinbar chlorfrei und ließ in 50 (60, 72) Stunden $7,0\%$ des SiO_2 in das Außenwasser übertreten. Das verbliebene System enthielt für 100 cm^3 noch $0,7711\text{ g SiO}_2$, $0,0016\text{ g Na}$ und $0,04\text{ mg Cl}$. Das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}:\text{Cl}$ war also nunmehr $1000:5,5:0,9$.

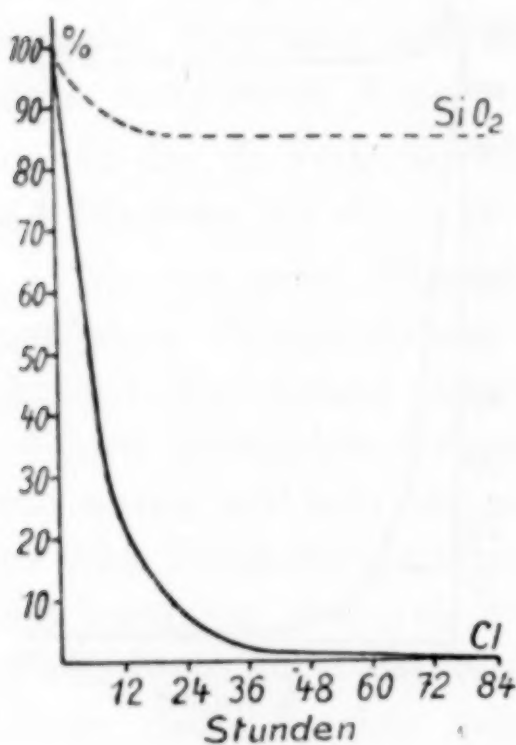


Fig. 2a.

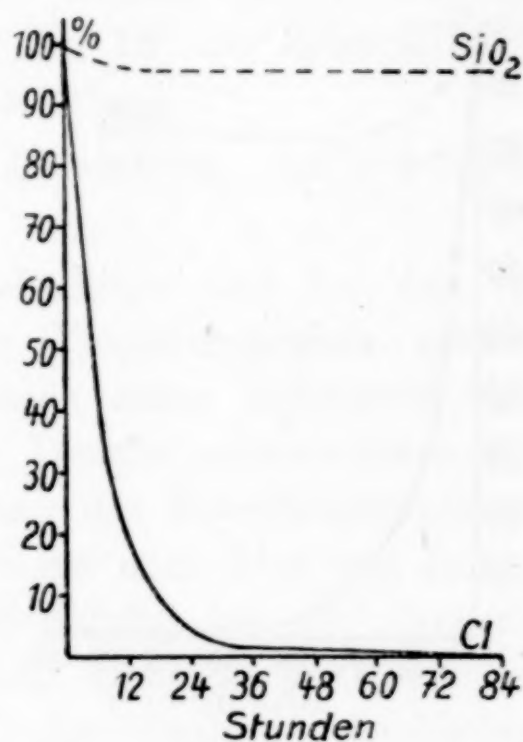


Fig. 2b.

2. Reihe: Die Flüssigkeit wies einen Gehalt von $1,7360\text{ g SiO}_2$, $0,5775\text{ g Na}$ und $0,9361\text{ g Cl}$ in 100 cm^3 auf. An freier Salzsäure waren demnach $0,05\%$ vorhanden. Das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}:\text{Cl}$ berechnet sich zu $1000:872:916$.

a) (Fig. 2a): Aus dem sogleich verwendeten Anteil waren nach 84 (90) Stunden $14,4\%$ des SiO_2 durch die Membran gegangen, ein Chlorgehalt der Innenflüssigkeit war nach 90 Stunden unmittelbar nicht mehr festzustellen. Die Analyse des Dialysatorinhalts ergab für 100 cm^3 $1,4862\text{ g SiO}_2$, $0,0035\text{ g Na}$ und $0,0001\text{ g Cl}$. Somit war das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}:\text{Cl}$ jetzt $1000:6,4:0,1$.

b) (Fig. 2b): Die nach 72 Stunden verarbeitete Flüssigkeit war nach 84stündiger Dialyse scheinbar chlorfrei, ihr Gehalt an SiO_2

hatte sich nach 72 (84, 96) Stunden durch Diffusion um 4,9% verringert. In der Innenflüssigkeit waren 1,6500 g SiO_2 , 0,0038 g Na und 0,0001 g Cl für 100 cm^3 vorhanden. Das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}:\text{Cl}$ berechnet sich also nunmehr zu 1000:6:0,1.

3. Reihe: Das System enthielt 1,0220 g SiO_2 , 0,3400 g Na und 0,5852 g Cl für 100 cm^3 , also an freier Salzsäure 0,06%. $\text{SiO}_2:\text{Na}:\text{Cl}$ standen zueinander im Verhältnis wie 1000:887:973.

a) (Fig. 3a): Die Flüssigkeit hatte nach 66 (72) Stunden 24,0% des SiO_2 und nach 72 Stunden scheinbar den gesamten Chlorgehalt an das Außenwasser abgegeben. Die Analyse der Innenflüssigkeit

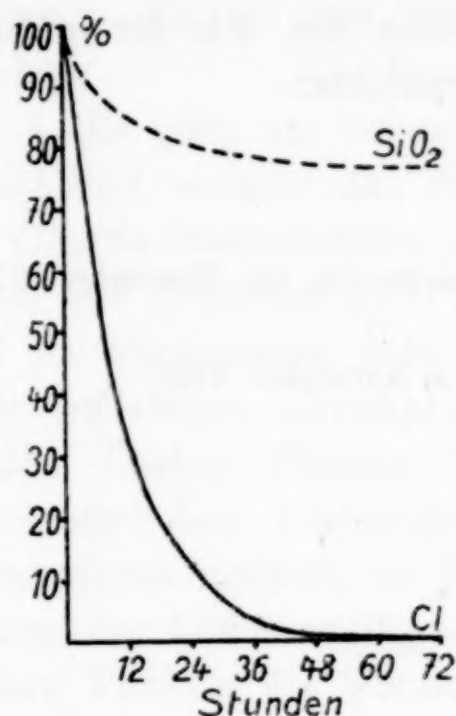


Fig. 3 a.

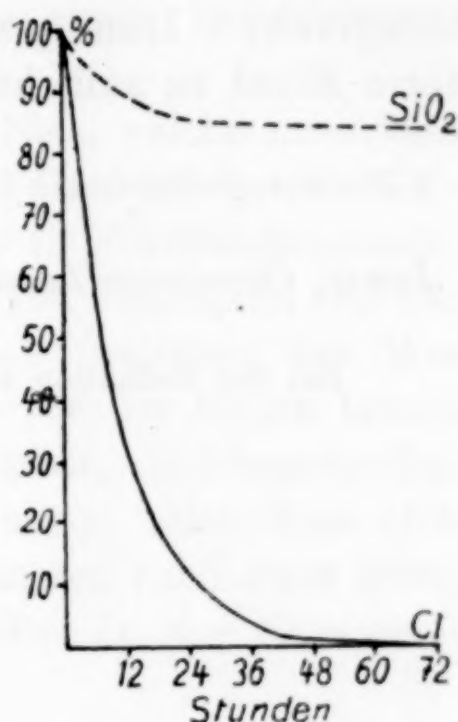


Fig. 3 b.

ergab, daß in 100 cm^3 noch 0,7770 g SiO_2 , 0,0015 g Na und 0,0004 g Cl vorhanden waren. Das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}:\text{Cl}$ hatte sich also nach 1000:5:0,87 umgestellt.

b) (Fig. 3b): Nach 72stündigem Stehen bei 0° wurde die Flüssigkeit der Schnelldialyse unterworfen, durch welche das gesamte direkt nachweisbare Chlorion in 72 Stunden entfernt wurde, während in derselben Zeit 14,9% SiO_2 in das Außenwasser diffundierten. Nach Beendigung der Dialyse enthielten 100 cm^3 der Innenflüssigkeit noch 0,8697 g SiO_2 , 0,0019 g Na und 0,0002 g Cl, d. h. SiO_2 , Na und Cl standen zueinander in einem Verhältnis wie 1000:5,7:0,39.

Bei sämtlichen Versuchen wurde die Veränderung der Wasserstoffionenkonzentration der Innenflüssigkeit mit dem Verlauf der

Dialyse unter Zuhilfenahme der Apparatur von H. LÜERS¹⁾ beobachtet. Dabei ergab sich, daß die wäßrige Lösung der gereinigten kolloiden Kieselsäure in allen Fällen schließlich einen p_H -Wert von 4,60 annahm.

Die Untersuchungen werden nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt; insbesondere ist geplant, durch ähnliche Versuche das Verhalten wäßriger Lösungen von Aluminium-, Titan-, Zinn- und anderen Salzen, sowie von Aluminaten, Titanaten, Stannaten usw. zu untersuchen.

Dem Japanausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Gesellschaft der Freunde der Thüringischen Landesuniversität Jena bin ich für gütigst gewährte Mittel zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

¹⁾ *Biochem. Zeitschr.* **171** (1926), 119.

Jena, *Chemisches Laboratorium der Universität, im November 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1926.

Oberflächenspannung und Verdampfungswärme.

Von J. E. VERSCHAFFELT und F. DE BLOCK.

In dieser Zeitschrift sind unlängst zwei Aufsätze erschienen über Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Verdampfungswärme.¹⁾ Es sei uns gestattet, darüber einige Bemerkungen zu machen.

1. Es gibt, wie bekannt, mehrere Größen, welche im kritischen Punkt Null werden; das sind erstens die Verdampfungswärme L und die Oberflächenspannung γ , wie auch die Capillaritätskonstante a^2 ; weiter die Differenz $\rho_{fl} - \rho_d$ der Dichten von Flüssigkeit und Dampf und im allgemeinen jede Differenz $\mu_{fl} - \mu_d$ zwischen den Werten einer beliebigen physikalischen GröÙe μ für die beiden koexistierenden fluiden Phasen (spezifische Wärme, Reibungskoeffizient, Brechungsindex, Dielektrizitätskonstante usw.). Alle diese Größen konvergieren deshalb zu Null (im allgemeinen) nach einer gewissen Potenz der Differenz $T_K - T$, und es gelten in der Nähe des kritischen Punktes die Formeln

$$\gamma = A(T_K - T)^B, \quad L = C(T_K - T)^D \quad \text{usw.}, \quad (1)$$

oder

$$\log \gamma = \log A + B \log (T_K - T) \quad \text{usw.}, \quad (2)$$

woraus sich ergibt, durch Kombination zweier solcher Gleichungen, z. B.

$$\log L = a + b \log \gamma. \quad (3)$$

Wie man sieht, muß eine solche lineare Beziehung im allgemeinen, mindestens in erster Annäherung, immer bestehen zwischen den Logarithmen zweier im kritischen Punkte Null werdenden Größen. Nun hat es sich aber bewährt, daß die Beziehungen (1) und (2) für γ und L zwischen weiten Temperaturgrenzen gelten; es gibt also auch die Beziehung (3) zwischen weiten Grenzen, wie es

¹⁾ W. HERZ, Verdampfungswärme und Oberflächenspannung, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 155 (1926), 348; N. VON KOLOSSOWSKY, Eine Beziehung zwischen der Capillaritätskonstante und der Verdampfungswärme usw. l. c. S. 351.

denn auch Herr HERZ gefunden hat; wo aber (3) eine notwendige Folge ist von den bekannten Gleichungen (1) und (2), kann man kaum von einer neuen Beziehung zwischen den Größen L und γ sprechen.

Übrigens ist

$$a = \log C - \frac{D}{B} \log A, \quad b = \frac{D}{B};$$

da nun B und D für alle sogenannten normalen Substanzen ungefähr denselben Wert haben, bzw. $1,23^1)$ und $0,38^2)$, so muß das auch für b der Fall sein und muß b den ungefähren Wert $0,31$ haben. Für Benzol ist $B = 1,230$ und $D = 0,382$; es folgt daraus $b = 0,311$; in guter Übereinstimmung damit findet W. HERZ unmittelbar $0,315$.

Für assoziierte Substanzen, wie Wasser und Äthylalkohol, hat b einen größeren Wert, bzw. $0,375$ und $0,400$, was damit zusammenhängt, daß B einen kleineren Wert hat wie für normale Substanzen (bzw. $\pm 0,85$ und $\pm 1,0$), während der Wert von D ungefähr derselbe ist (bzw. $0,31$ und $0,39$).

2. N. von KOLOSSOWSKY findet, daß L/a^2 ungefähr denselben Wert hat für alle normalen Substanzen beim Siedepunkt. Daß dies so sein muß, beweist er auf einer ziemlich umständlichen Weise; unmittelbar folgt es aber aus der Kombination der Regeln von TROUTON und KISTIAKOWSKI:

$$\frac{ML}{T_s} = 20, \quad \frac{Ma^2}{T_s} = 1,16,$$

welche ergeben

$$\frac{L}{a^2} = 18 \text{ ungefähr,}$$

wie es denn auch Herr v. KOLOSSOWSKY findet.

Nun waren wir aber erstaunt, im Aufsatze des Herrn v. KOLOSSOWSKY zu lesen: „das Verhältnis der Verdampfungswärme einer Flüssigkeit zu ihrer Capillarkonstanten ist unabhängig von der Temperatur (wir kursivieren) und für alle nicht assoziierten Flüssigkeiten gleich 18“. Das muß gewiß ein „Lapsus Calami“ sein, denn der Mittelwert 18 gilt nur für den normalen Siedepunkt; übrigens

¹⁾ J. D. VAN DER WAALS, *Arch. Néerl.* 28 (1894), 198.

²⁾ M. DE HEMPTINNE, *Bull. Acad. Belg.* (5) 12 (1926), 296—308.

bezieht sich die Tabelle des Herrn v. KOLOSSOWSKY nur auf diese Temperatur oder eine benachbarte. Wohl hat der Quotient L/a^2 für alle normalen Substanzen ungefähr denselben Wert bei gleichen übereinstimmenden Temperaturen; er ist aber mit der Temperatur veränderlich, wie es folgende Tabellen für Benzol und Tetrachlorkohlenstoff zeigen:

Benzol.

t in °C	L	a^2	L/a^2	$\frac{L}{a^2} \left(\frac{T_K - T}{T_K} \right)^{1/2}$
50	100,2	5,83	17,2	11,18
80	95,45	5,10	18,7	11,40
100	91,41	4,66	19,6	11,37
150	80,75	3,52	23,0	11,50
200	68,81	2,34	29,4	11,76
250	49,47	1,10	45,0	11,92

Tetrachlorkohlenstoff.

0	52,0	3,52	14,8	10,56
80	46,0	2,59	17,8	10,77
100	44,1	2,36	18,7	10,73
200	32,6	1,16	28,1	10,87

Wie man sieht, steigt der Quotient stark mit der Temperatur. Das muß auch so sein, denn man hat

$$\frac{L}{a^2} = \frac{Lg(\varrho_{fl} - \varrho_d)}{2\gamma}.$$

Stellt man nun wie oben

$$\varrho_{fl} - \varrho_d = E(T_K - T)^F,$$

so kommt

$$\frac{L}{a^2} = \frac{CEg}{2A}(T_K - T)^{D+F-B};$$

und da im Mittel $B = 1,23$, $D = 0,38$, $F = 0,33^1$), so ist $D + F - B = -0,52$, d. h. beim kritischen Punkt wird der Quotient unendlich groß. Multipliziert man aber den Quotient mit $\left(\frac{T_K - T}{T_K} \right)^{1/2}$, so bekommt man einen Ausdruck, welcher ungefähr von der Tempe-

¹⁾ Siehe H. KAMERLINGH ONNES u. W. H. KEESOM, Die Zustandsgleichung. *Encykl. d. Math. Wiss.* V 10, S. 925.

ratur unabhängig ist, und auch für alle normalen Substanzen ungefähr derselbe ist wie es die letzte Kolumne obiger Tabelle zeigt.¹⁾

¹⁾ Für Wasser, eine assoziierte Substanz, dagegen bekommen wir:

t in °C	L	a^2	L/a^2	$\frac{L}{a^2} \left(\frac{T_K - T}{T_K} \right)^{1/2}$
0	594,8	14,93	39,8	29,85
20	585,3	14,41	40,6	29,64
40	574,5	13,90	41,3	29,32
60	563,4	13,32	42,3	29,18
80	551,6	12,76	43,2	28,73
100	539,1	12,15	44,4	28,42
120	525,8	11,51	45,7	28,33
140	511,4	10,85	47,1	27,79

also einen viel höheren Wert, der übrigens mit steigender Temperatur fällt.

Gent (Belgien), *Physikalisches Laboratorium der Universität*, November 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. November 1926.

Bemerkungen zu der Arbeit von H. Remy über die Rolle des Kohlenoxyds bei der Darstellung von Ruthentrichlorid.

Von W. MANCHOT und J. KÖNIG.

In einer Abhandlung von H. REMY¹⁾ über die Rolle des Kohlenoxyds bei der Darstellung von Ruthentrichlorid findet sich folgende Bemerkung: „Beim Arbeiten in Gegenwart von überschüssigem Kohlenoxyd konnte JOLY²⁾ ein kohlenoxydhaltiges Produkt isolieren.“ Anschließend ist von unseren Versuchen³⁾ die Rede. Unter „Isolieren“ versteht man aber, daß man eine Substanz für sich allein, befreit von Nebenprodukten, dargestellt und analysiert hat, zum mindesten aber nicht entfernbare Beimengungen nach Art und Menge charakterisiert hat. In Wirklichkeit schreibt aber JOLY selbst nur, daß er bei 360° oder 440° „un produit renfermant de l'oxyde de carbone“ d. h. ein Kohlenoxyd einschließendes Produkt beobachtet habe. Wodurch der Kohlenoxydgehalt festgestellt wurde, hat JOLY nicht angegeben; er hat sogar nicht einmal Aussehen und Farbe des Produktes beschrieben.⁴⁾ Da JOLY nie wieder darauf zurückgekommen ist, so muß man wohl annehmen, daß er mit der weiteren Untersuchung der Substanz nicht zurechtgekommen ist. Dies hat auch seinen in der Sache liegenden Grund, weil nämlich vom Chlorür aus besonders schwierig ein Kohlenoxyd-derivat zu isolieren ist. Die von JOLY benutzten Temperaturen 360° und 440° sind zu hoch und auch wir kamen erst richtig ins klare über die Kohlenoxydverbindungen des Rutheniums als wir das Jodid heranzogen, welches JOLY nicht untersucht hat. Auch der Nachweis des Kohlenoxyds in den Produkten ist durchaus nicht einfach, da dieses sehr fest komplex gebunden ist und konnte nur durch

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **157** (1926), 339.

²⁾ *Compt. rend.* **114** (1892), 293.

³⁾ *Ber.* **57** (1924), 2130.

⁴⁾ Alles, was JOLY hierüber sagt, ist: „Ce que je puis affirmer, c'est la formation soit à 360°, soit à 440° lorsqu'on opère en présence d'un excès d'oxyde de carbone, d'un produit renfermant de l'oxyde de carbone, produit dont je poursuis l'étude.“

eine vollständige Analyse der Substanz unter Heranziehung ihres qualitativen Verhaltens mit Sicherheit erbracht werden, zumal diese Carbonyl Derivate des zweiwertigen Rutheniums sind und Reduktionswirkungen der Substanz somit auch von dieser Zweiwertigkeit herrühren könnten. Die zahlreichen Forscher, welche sich mit der Chlorierung des Rutheniums nach JOLY beschäftigt und sein Verfahren in der Hand gehabt haben, haben die Entstehung einer Kohlenoxydverbindung nicht beobachten können. Im übrigen enthalten die beiden Publikationen von REMY¹⁾ über die von JOLY beobachtete Bedeutung des Kohlenoxyds bei der Chlorierung von Rutheniummetall, wie er auch selbst sagt, eine Bestätigung unserer Erklärung für diese.

¹⁾ REMY l. c. u. *Z. angew. Chem.* 39 (1926), 1061.

München, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1926.

Durch Diffusion erhaltene, farbechte, permanganathaltige Bariumsulfatkristalle.

Von W. GEILMANN und E. WÜNNENBERG.

Mit einer Tafel.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit stellt BALAREW¹⁾ fest, daß die durch Diffusion erhaltenen großen violetten Mischkristalle von BaSO_4 und KMnO_4 durch die Einwirkung von Oxalsäure und Schwefelsäure im Gegensatz zu den durch Fällung erhaltenen kleinen Kristallen in kurzer Zeit entfärbt werden.

Durch entsprechende Versuchsbedingungen gelingt es jedoch auch nach der Diffusionsmethode zu farbechten großen Kristallen zu gelangen.

Der Versuch wurde in der von DITTLER²⁾ beschriebenen Anordnung durchgeführt, indem eine 2 n-Bariumchloridlösung und eine 2 n-Schwefelsäure in die als Außenflüssigkeit dienende 10 %ige Kaliumpermanganatlösung bei Kellertemperatur diffundierten. Nach etwa 6 Monaten hatten sich dünne, sehr zerbrechliche, federartige, dunkelviolett gefärbte Kristalle und Kristallskelette gebildet, die teilweise eine Länge bis zu 1,5 cm erreichten, bei der Berührung jedoch zerbrachen. Die beigefügte Mikrophotographie (Tafel 6) zeigt die Kristalle bei 7,5facher Vergrößerung.

Nach dem gründlichen Auswaschen mit SO_2 haltigem Wasser wurden die lufttrocknen Kristalle analysiert und dabei folgende Prozentzahlen gefunden:

$$\begin{aligned}\text{BaSO}_4 &= 93,42\%, \text{SO}_4 = 1,28\%, \text{KMnO}_4 = 4,88\%, \\ \text{H}_2\text{O} &= 0,36\% = 99,94\%.\end{aligned}$$

Die Kristalle sind beständig gegen Schwefelsäure und Oxalsäure und gegen SO_2 . Bei 14tägiger Aufbewahrung unter täglich ge-

¹⁾ D. BALAREW, Neuartige Mischkristalle, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 156 (1926), 301.

²⁾ E. DITTLER, Mineralsynthetisches Praktikum, S. 3. Verlag Steinkopf, Leipzig 1915.

wechselter 3 % iger wäßriger Lösung von SO_2 blieben sie in Form und Farbe unverändert.

Erwärmte man die Kristalle 8 Tage lang mit einem täglich erneuerten Gemisch gleicher Teile 2n- H_2SO_4 und 2n-Oxalsäure (je 50 cm³) unter häufigem Umschwenken auf dem Wasserbade, so trat ebenfalls keine merkliche Abnahme der Färbung ein.

Wurde das sehr fein zerriebene Kristallmehl in wäßrige SO_2 -Lösung eingetragen und 8 Tage mit ihr bei täglichem Wechsel der Lösung sich selbst überlassen, so trat ebenfalls keine Entfärbung ein.

Es zeigt sich demnach, daß durch langsame Diffusion von BaCl_2 und H_2SO_4 in KMnO_4 -Lösung große, farbechte Mischkristalle erhalten werden können.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1926.



Bariumsulfatkristalle
bei 7,5facher Vergrößerung

W. GEILMANN und E. WÜNNENBERG

Verlag von Leopold Voss in Leipzig